Mat. med.
6 fm (3 Bachmann

Digitized by Google

M. med. 61 m-3

<36617870430014

<36617870430014

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch
der
praktischen Apothekerkunst.

Dritter Band.

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch

der praktischen

Apothekerkunst

von

Wilhelm Ludwig Bachmann.

Dritter Band.

Nürnberg,
bei Johann Leonhard Schrag.

1844.

272. D.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Vorrede.

Nach einem Zeitraume von acht Jahren, welche seit Erscheinung des ersten Bandes des pharmaceutischen Wörterbuchs verflossen sind, übergebe ich diesen Supplementband dem pharmaceutischen Publikum mit dem Wunsche, daß er eine günstige Aufnahme finden möge.

Leider konnte ich, da ich während der Bearbeitung desselben das Unglück hatte, durch einen Beinbruch ein langes Krankenlager zu überstehen, nicht diejenige Sorgfalt darauf verwenden, welche ich wünschte und die unter günstigeren Umständen besser erreicht worden wäre.

Ich sahe mich genöthigt, einen großen Theil des Inhalts desselben in die Feder zu diktiren und da ich meine gesammelten Notizen und Nachweisungen nicht immer zur Hand hatte, haben sich hier und da einige Wiederholungen eingeschlichen, welche ich zu entschuldigen bitte.

Sollte der Fall eintreten, daß dieses Werk zum zweitenmale aufgelegt würde, so schmeichle ich mir, durch eine gänzliche Umarbeitung desselben ihm eine größere Vollkommenheit zu ertheilen, indem manchen Mängeln, welche mir nur zu fühlbar sind, durch bloße Zusätze nicht abgeholfen werden konnte.

Bayreuth, am 31. Mai 1844.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Digitized by Google

Acetal. Formel (C_4H_8O, AeO, H_2O = $C_8H_{18}O_5$.

Die Bildung des Acetals ist im 1. B. S. 314 beschrieben worden. Es ist aus 1 At. Aldehyd und 1 At. Äther zusammengesetzt. Im reinen Zustande wird Acetal erhalten, wenn man die auf dort angegebene Weise erhaltene Flüssigkeit, bevor aller Alkohol in Essigsäure verwandelt worden ist, so daß sie noch geistig ätherisch riecht, mit Kreide sättigt und der Destillation unterwirft, das Destillat hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenbringt, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigsäure in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgeschieden werden. Letztere nimmt man ab, sobald eine frische Portion Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectifizirt zum zweitenmal, fängt aber das Destillat erst dann auf, wenn der Siedpunkt der Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist.

Das Acetal besitzt einen angenehmen ätherischen, den Ungarweinen ähnlichen Geruch und Geschmack; es läßt sich bei Zutritt der Luft entzünden, löst sich in 6 Th. Wasser, in jedem Verhältniß in Äther und Alkohol, und verwandelt sich bei Zutritt der Luft in Berührung mit Platin in Essigsäure. Mit Vitriolöl wird es braunschwarz und dick. Die S. 314 erwähnte Eigenschaft des Acetals, eine der Luft ausgesetzte Auflösung des Kalis in Alkohol tief dunkelbraun zu färben, rührt von Bildung des Aldehydharzes her.

Aceton. Essiggeist. Formel: C_3H_6O.

1. Bd. S. 16. 2. B. S. 283.

Das Aceton kommt nicht in reinem Zustande in der Natur vor. Es bildet sich beim Hindurchleiten der concentrirten Essigsäure durch eine schwach glühende Röhre, bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze, des Zuckers und der Citronensäure.

Zur Darstellung desselben bedient man sich gewöhnlich des essigsauren Kalks oder des Bleizuckers. Die trockene Destillation dieser Salze geschieht bei langsam zu verstärkender Hitze. Als Produkte erscheinen: Wasser (Krystallwasser des Salzes), welches Essiggeist gelöst hält, mit kleinen Antheilen von brenzlichem Öl, und (besonders bei Anwendung des Bleizuckers) Essigsäure; es entbinden sich Gasarten (kohlensaures, Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoff-Gas), und im Rückstand bleibt die Base mit Kohlensäure verbunden und durch freigewordene Kohle geschwärzt. Das brenzliche Öl, die Kohle und die Gase verdanken ihre Entstehung einer Portion zersetzten Essiggeistes; denn essigsaure Baryterde zerfällt in der trocknen De-

Digitized by Google

stillation gänzlich in Kohlensäure und Aceton, so daß die Basis im neutralen kohlensauren Zustande zurückbleibt. Die Reinigung des rohen Destillats geschieht, wie 2. Bd. S. 283 angegeben wurde.

Zeise (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 31. S. 31) gibt als die beste Bereitungsmethode des Acetons folgende an: 1 Th. gebrannte ungelöschte Kalkerde und 2 Th. krystallisirter Bleizucker werden, fein zerrieben und innig gemengt, in eine Retorte (auch die bekannten Flaschen von Eisen, in welchen Quecksilber versandt wird, eignen sich sehr gut zu dieser Destillation) gebracht, und das Gemisch sich einige Zeit selbst überlassen. Die Kalkerde löscht sich dabei unter starker Wärmeentwicklung in dem Krystallwasser des Bleizuckers, ohne daß jedoch Aceton entwickelt wird. Nachdem hierauf die Retorte mit einer mit Eis umgebenen Vorlage verbunden worden ist, wird die Destillation mit gelindem Feuer begonnen, und dieses allmählig bis beinahe zum Glühen verstärkt. Das rohe Destillat ist ein Gemisch von Aceton, Wasser und (aber in ziemlich geringer Menge) zwei ölartigen Körpern, die weniger flüchtig als Aceton sind, und von denen der eine wahrscheinlich Kane's Dumasin ist. Das Destillat wird mit Chlorcalcium zusammengebracht und dann im Wasserbade der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat wird abermals einige Tage auf Chlorcalcium gestellt, dann davon abgegossen und zu ⅔ abdestillirt.

Die Eigenschaften des Acetons sind im 2. B. S. 283 beschrieben worden. Hinzuzufügen ist noch folgendes: Ätzkalilösung wirkt allerdings nicht zersetzend auf Aceton ein, weil keine Vermischung statt findet; letzteres kann daher auch über Kalihydrat unzersetzt abdestillirt werden. Wird aber nach Löwig (Repert. d org. Chemie. 1. Jahrg. 1840. S. 317) Aceton mit fein zerriebenem Kalihydrat vollständig umgeben und 8 bis 10 Tage lang der Einwirkung desselben ausgesetzt, so färbt sich zuletzt die Mischung ganz dunkelbraun, und das Aceton ist größtentheils in eine ölige Flüssigkeit verwandelt worden. Dieselbe Zersetzung bewirkt auch Kalium.

Des ölartigen Produkts, welches sich bei Darstellung des Acetons als secundäres Zersetzungsprodukt bildet und bei der Rectifikation des Acetons im Destillirgefäße bleibt, ist bereits 2. B. S. 979 gedacht worden; es hat den Namen Dumasin erhalten. Der Geruch desselben ist unangenehm, der Geschmack brennend.

Durch Destillation des Acetons mit Vitriolöl erhält man neben andern Produkten auch eine ätherartige, nach Knoblauch riechende, sehr flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit, des Oenal, Mesithylen = C_6H_8. Wird dieser Körper mit Chlor zusammengebracht, so entweicht Salzsäure, und der Rückstand erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche, in Aether gelöst, beim Erkalten in Krystallen anschießt, die den Krystallen des künstlichen schwefels. Chinins sehr ähnlich sind. Diese Substanz hat den Namen Pteleylchlorid = $C_6H_6Cl_2$ erhalten. Leitet man in Aceton Chlorgas, so wird der im 2. B. S. 283 beschriebene ölartige Körper gebildet, welcher so äußerst ätzend auf die Haut wirkt. Mit Schwefelsäure digerirt, erzeugt

Digitized by Google

das Aceton 2 verschiedene Säuren, deren Verbindungen mit Baryt- und Kalkerde in Wasser leicht auflöslich sind. Anderweitige Verbindungen des Aceton mit andern Substanzen hat Kane in den Annal. de Chim. et de Phys. 1837 Spt. p. 42—58 beschrieben.

Acetyl. Formel: $C_4 H_6$.

Bildet sich bei langsamer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf den Alkohol aus dem Radikal des letztern, dem Äthyl, indem diesem 4 At. Wasserstoff entzogen werden (s. Acetum). Dieses neue Radikal ist, so wie seine erste Oxydationsstufe, im isolirten Zustande unbekannt, kann aber, wie das Äthyl, mit Chlor, Brom und Jod verbunden werden. Der Aldehyd (1. B. S. 310) ist als das Hydrat der ersten Oxydationsstufe des Acetyls anzusehen, wonach ihm der Name Acetyloxydhydrat zukommt. Die Verbindungen des Acetyls sind: 1.) Acetyl $C_4 H_6$, 2.) Acetyloxyd $C_4 H_6 O$., 3.) Acetyloxydhydrat $C_4 H_6 O + H_2 O$ Aldehyd, 4.) Acetylige Säure $C_4 H_6 O_2 + H_2 O$ Aldehydsäure. 5.) Acetylsäure $C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ Essigsäure.

Acetum. Essig.

1. Bd. S. 1. 2. B. S. 756.

Zur Theorie der Essigsäurebildung (Liebig in den Annal. der Pharmac. B. 30. S. 144).

Wie sich aus dem 2. B. S. 757 bereits Angeführten ergibt, besteht die Bildung der Essigsäure aus Alkohol darin, daß der Äther des Alkohols durch Verlust von Wasserstoff in Acetyloxyd verwandelt, und dieses durch Aufnahme von Sauerstoff zu Essigsäure oxydirt wird, welche mit dem Hydratwasser des Alkohols Essigsäurehydrat darstellt. Die Verwandlung des Alkohols in Aldehyd (Acetyloxydhydrat) erfolgt jedoch dabei nicht erst gänzlich, sondern es erfolgt gleichzeitig auf einmal die Oxydation des neugebildeten Acetyloxyds zu Essigsäure, und die Veränderung des noch unveränderten Alkohols in Acetyloxyd. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure erfolgt aber, wie bekannt, nur dann, wenn ihm in verdünntem Zustande gewisse organische Materien, die man Gährungsmittel nennt, zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also gewissermaßen Antheil an der Essigbildung, insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsproceß; so wie durch das Stickstoffoxydgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übergetragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organischen Substanzen gegen den Alkohol; sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand, wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Die organischen Materien nehmen aber hierbei neue Formen an; es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sogenannten Thermalpflanzen, die sich

Digitized by Google

als sogenannte Essigmutter in großer Menge in Gestalt gelatinöser weißer Massen, in den Gefäßen absetzen. Die Hobelspäne, welche man in der Schnellessigfabrikation anwendet, absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit außerordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas; sie verschwinden nach und nach (verwesen), indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet; diese Absorptionsfähigkeit bleibt die nemliche, wenn die Späne mit verdünntem Alkohol befeuchtet sind; aber in diesem Fall tritt der Sauerstoff an den Alkohol, und es entsteht Essigsäure. Ähnlich verhält sich fein zertheiltes Platin gegen Sauerstoffgas; es verdichtet in seinen Poren eine dem Volumen nach sehr große Menge Sauerstoff, ohne daß hierbei eine eigentliche, den Oxyden analoge, Verbindung entsteht, den es aber, mit Alkoholdämpfen in Berührung kommend, an diese überträgt, wobei das Platin nicht die geringste Veränderung erleidet. Alle frische Pflanzenstoffe oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft, wie das fein zertheilte Platin; bei Gegenwart von verdünntem Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Oxydation des Alkohols.

Sind in dem fertigen Essig noch fremde organische Stoffe aufgelöst, so ziehen diese, einer allmähligen Zersetzung unterliegend, auch die Essigsäure mit in Zersetzung, die endlich ganz verschwindet, und an ihrer Stelle finden sich schleimige gallertartige Materien, oder weiße rahmartige Flocken und Häute. Zuweilen entsteht in dem Essig entweder bei seiner Darstellung oder bei seiner Aufbewahrung eine Menge Infusionsthierchen (Essigälchen), die man mit bloßem Auge erkennen kann; ihre Erzeugung soll sich verhindern lassen, wenn die Öffnung, durch welche Luft zu der in Essig übergehenden Flüssigkeit tritt, mit feinem Mousselin überzogen wird. Durch Erhitzen des Essigs zum Sieden werden diese Thiere getödtet.

Zur Prüfung des Essigs auf scharfe Pflanzenstoffe.

1. B. S. 6. (s. Artus allgemeine pharmac. Zeitschrift. S. 27.)

1.) Verfälschung des Essigs durch Digestion mit spanischem Pfeffer. Silbersalpeter bringt in einem solchen Essig einen braunrothen, Sublimatauflösung einen hellbraunen Niederschlag hervor. Schwefelsaures Eisenoxydul färbt ihn dunkel, und auf Zusatz von Ammoniak wird die Farbe dunkelgrün; ein größerer Zusatz von Ammoniak bewirkt einen dunkelgrünen Niederschlag; die über dem Präcipitat stehende Flüssigkeit hat aber die schöne dunkelgrüne Farbe beibehalten und auf der Oberfläche derselben bemerkt man ein schillerndes Häutchen. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in dem Essig einen hellbraunen käseartigen Niederschlag, der sich beim Schütteln an die Wände fest ansetzt.

2.) Verfälschung des Essigs mit Seidelbast. Mit Seidelbast digerirter Essig gibt auf Zusatz von Schwefelcyankalium feine nadelförmige Krystalle, wird durch concentrirte Salpetersäure braunroth, durch Chlorwasser mit Zusatz von Ammoniak intensivgelb und durch Zinnsolution schwach gelblich gefärbt.

Digitized by Google

3.) Mit Bertramswurzel geschärfter Essig. Zinnsolution bewirkt darin einen schmutzig weißen Niederschlag. Chlorwasser nach Zusatz von Ammoniak färbt ihn gelb, und nach einiger Zeit erscheint ein schwach gelblich weißer Präcipitat. Salpetersaures Quecksilberoxydul schlägt den Essig fleischfarben nieder, und die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint milchig, wird aber nach längerem Stehen wasserhell.

Prüfung des Essigs auf seinen Säuregehalt.

Nach Otto sättigen 100 Gran reines, aus Weinstein dargestelltes kohlensaures Kali genau 87 reinste Essigsäure. Es ergibt sich, daß 11 Gran kohlensaures Kali bei Anwendung von 4 Loth Essig stets 1 PC. Essigsäure anzeigen, daher man stets diese Menge nehmen kann; die zur Sättigung verbrauchten Grane des kohlensauren Kalis, durch 11 dividirt, geben den Procentgehalt des Essigs an Essigsäure.

Acidum aceticum. Essigsäure. $C_4 H_6 O_3 + Aq = \bar{A}$. 1. B. S. 12.

Einbasische Säure.

Darstellung des reinen Essigsäurehydrats.

3 Th. vollkommen ausgetrocknetes, fein zerriebenes, essigsaures Natrum bringt man in eine geräumige Retorte und setzt 9,7 Th. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher durch Aufkochen von Wasser und aller salpetrigen Säure gereinigt und bis zu 50° erkalten gelassen hat, hinzu. Durch die hierbei entstehende Wärmeentwicklung destillirt ⅔ der Essigsäure von selbst über, worauf man bei gelinder Wärme so lange destillirt, bis der Rückstand vollkommen flüssig geworden ist. Das zuerst von selbst übergehende Destillat ist schwächer, als das später kommende; das ganze Destillat wird zur Befreiung von etwas überdestillirter Schwefelsäure und übergespritztem Glaubersalz einer Rektifikation unterworfen. Man erhält im Ganzen 2 Th. concentrirte Säure von 20 PC. Wassergehalt. Die letzten zwei Drittel des Rectifikats werden besonders aufgefangen und in einem verschließbaren Gefäße einer Temperatur von 4—5° über 0 ausgesetzt; hierbei krystallisirt das Essigsäurehydrat, die mehr wasserhaltige Säure bleibt flüssig und wird von den Krystallen abgegossen. Durch eine neue Schmelzung der Krystalle für sich und eine zweite Krystallisation erhält man das reine Essigsäurehydrat, Eisessig. Man kann auch das reine Essigsäurehydrat erhalten, wenn man 3 Th. vollkommen trocknes essigsaures Bleioxyd mit 0,8 Schwefelsäurehydrat der Destillation unterwirft und, wie angegeben, verfährt.

Erkennung der Essigsäure. Ist an ihrem eigenthümlichen Geruch leicht zu erkennen, so wie an der 1. B. S. 15 erwähnten Reaktion auf Eisenchloridsalze. Von der sich ähnlich verhaltenden Ameisensäure unterscheidet sich die Essigsäure wesentlich dadurch, daß sie beim Erhitzen mit Silbersalpeter- und Quecksilbersalpeterlösung keine Reduktion dieser Metalle veranlaßt, wie dieß mit der Ameisensäure der Fall ist.

Zusatz zum 1. B. S. 15. Eigenschaften der essigsauren Salze.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure. — Sie gibt einfach saure und mehrere basische, wenig saure Salze. Viele essigsaure Salze sind im

Digitized by Google

Alkohol löslich. Die essigsauren Salze mit starker Basis verlieren beim Kochen ihrer Auflösung wenig, die mit schwacher Basis mehr Essigsäure; einige, z. B. Bleizucker, verlieren schon beim Verwittern an der Luft etwas Essigsäure. In Wasser aufgelöste essigsaure Alkalien und alkalische Erden gehen unter Schimmelerzeugung allmählich in kohlensaure Salze über. Essigsaure Salze mit alkalischer Basis lassen sich mit Eisen-, Chrom- und Zinnoxydsalzen ohne Veränderung mischen; werden aber diese Mischungen zum Sieden erhitzt, so schlägt sich in der heißen Flüssigkeit alles Eisenoxyd, Zinnoxyd, Chromoxyd als basisches Salz vollständig nieder. Läßt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so löst er sich nach dem Erkalten wieder auf.

Durch Zersetzung der Weinsäure mittelst Ferment, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Kalk, bildet sich eine der Essigsäure zwar sehr ähnliche, aber doch von ihr verschiedene Säure, die Pseudo-Essigsäure. Dieselbe erscheint als eine vollkommen farblose Flüssigkeit, deren Geruch kaum von dem der Essigsäure zu unterscheiden ist. Wird sie aber mit Wasser verdünnt, so besitzt sie einen höchst widerlichen Geruch, ähnlich dem von sauer gewordener Stärke oder altem Käs, der sehr hartnäckig an Gegenständen, wie an der Hand ꝛc. haftet. Die Darstellung dieser Säure geschieht auf folgende Weise: Roher Weinstein, welcher bei 20 PC. hefiger Theile enthält, wird mit kohlens. Kalk gesättigt und die neutrale Flüssigkeit durch Kochen mit Gyps zersetzt. Der entstandene unreine, ausgewaschene feuchte weins. Kalk wird im heißen Sommer der Gährung überlassen und zuletzt mit Schwefels. destillirt. (Wird Weinstein für sich in Gährung versetzt, so wird stets Essigsäure erhalten). Die reine Säure wird aus dem entwässerten Bleisalz durch Destillation mit Vitriolöl erhalten.

Verbindung der Essigsäure mit Schwefelsäure.

Essigsäure und Schwefelsäure gehen mit einander eine chemische Verbindung ein, die in Krystallen anschießt und als eine Doppelsäure betrachtet werden muß. (Berz. Jahresb. 21. S. 241.)

Chloressigsäure 2. B. S. 760.

Dumas betrachtet die Chloressigsäure als Essigsäure, in welcher der Wasserstoffgehalt durch eine gleiche Anzahl von Chlor-Äquivalenten substituirt ist, = C4 Cl6 O3. Diese Säure schmeckt scharf, kaustisch, und die Zunge bekommt davon einen weißen Fleck. Auf der Haut zieht sie Blasen und veranlaßt Geschwüre. Sie röthet Lakmus, bleicht dasselbe aber nicht. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze.

Ammonium aceticum. $\bar{A}$, Am + Aq. 1. B. S. 17. 2. B. S. 760.

Mohr (s. Annalen der Pharm. 31. S. 271) erklärt die in der Preußisch. Pharmac. vom Jahr 1799 zuerst aufgeführte und im 1. B. S. 18 beschriebene Bereitungsart der essigsauren Ammoniakflüssigkeit für die beste.

Digitized by Google

Sein etwas abgeändertes Verfahren beschreibt derselbe folgendermaßen: Man übergieße in einer tarirten Flasche 3 Unzen festes, derbes, von seiner mehligen Rinde durch's Abschaben befreites kohlensaures Ammoniak mit 10 Unzen dest. Wassers und füge hierauf concentrirte Essigsäure hinzu, bis starkes Aufbrausen entsteht. Die Flasche wird nun in warmes Wasser gesetzt, und die Flüssigkeit durch allmähliges Zugießen der Essigsäure völlig neutralisirt. Wenn die Sättigung erfolgt ist, und aus der warmen Salzflüssigkeit keine Bläschen sich mehr entwickeln, so ergänze man ihr Gewicht auf 24 Unzen und hebe sie zum Gebrauch auf. Das officinelle kohlensaure Ammoniak (anderthalb kohlensaures Salz) ist eine ganz bestimmte Zusammensetzung; nur darf es nicht umsublimirt seyn und muß, wenn es äußerlich verwittert und zum Theil in Bicarbonat übergegangen ist, wie angegeben worden, durch Abschaben davon befreit werden.

Im 1. B. S. 19. ist auch eine Methode erwähnt worden, die essigsaure Ammoniakflüssigkeit durch Zersetzung des Bleizuckers mittelst kohlens. Ammoniaks darzustellen. Man verfährt dabei am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man 8 Unzen Bleizucker in 20 Unzen heißem Wasser auflöst und so lange von einer concentrirten Auflösung des officinellen kohlens. Ammoniaks hinzumischt, als noch Trübung erfolgt. Das Filtrat reagirt säuerlich, weil die frei werdende Kohlensäure als Fällungsmittel mitwirkt. Die geringe Menge Blei wird durch einige Tropfen Schwefelammonium entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, und durch Zusatz von wenig Wasser ihre Eigenschwere auf 1,036 gebracht.

Kali aceticum. $\bar{A}$, KO. 1. B. S. 20.

Nach Triboulat (Annal. d. Ph. 29. S. 234) kann der letzte Rest von Blei bei der Reinigung des essigs. Kalis nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur durch Schwefelwasserstoffammoniak, oder, wenn man vorher die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt und dann erst Schwefelwasserstoff hinein leitet, ausgefällt werden.

Natrum aceticum. $\bar{A}$, NaO + 6Aq. 1. B. S. 25.

Das gewöhnliche essigs. Natrum enthält 6 At. (39 PC.) Krystallwasser. Anton (B. Rep. B. 26. S. 346) fand aber in einer nur wenig concentrirten Auflösung ein in schönen nadelförmigen Krystallen angeschossenes essigs. Natrum, welches 9 At. (49 $\frac{1}{2}$ PC.) Krystallwasser enthielt. Dieses Salz war durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Bleizucker und Glaubersalz dargestellt worden.

Argilla acetica. $3\bar{A}$, Al_2O_3. Essigsaure Alaunerde.

Alaunerdehydrat in noch nicht getrocknetem Zustande wird in concentrirter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, und die filtrirte Auflösung bei gelinder Wärme zur Gallertconsistenz verdunstet.

Zum technischen (nicht arzneilichen) Gebrauch wird die essigsaure Alaunerde durch Zersetzung des Alauns mit Bleizucker dargestellt, indem man in eine wässerige Auflösung des Alauns so lange eine Auflösung

Digitized by Google

des Bleizuckers gießt, als ein Präcipitat erscheint, worauf man die von diesem abfiltrirte Auflösung zur Trockne verdunstet.

Die essigsaure Alaunerde erscheint als eine klare, fast gelatinöse Flüssigkeit, die nur schwierig bei freiwilligem Verdunsten in nadelförmigen Krystallen anschießt; sie besitzt einen sehr styptischen und dabei etwas süßlichen Geschmack, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser und röthet Lakmus merklich. Schon unter der Rothglühhitze läßt sie die Säure unzersetzt fahren.

Die Auflösung der essigsauren Alaunerde behält, wenn sie rein ist, beim Erhitzen ihre Durchsichtigkeit; enthält sie aber schwefelsaures Kali, so trübt sie sich dabei und läßt mehr oder weniger Alaunerde fallen, welche sich beim Erkalten und Schütteln der Flüssigkeit allmählig wieder auflöst.

Die essigsaure Alaunerde ist erst in neuerer Zeit als Arzneimittel angewendet worden.

Cuprum aceticum. 1. B. S. 26.

Der grüne Grünspan ist in seiner Zusammensetzung weniger constant, als der blaue; er ist ein Gemenge von mehreren basischen Kupfersalzen. Der hauptsächlichste Gemengtheil des grünen Grünspans ist dreifach basisches essigsaures Kupferoxyd $3CuO, \bar{A} + 3Aq$. Die Essigsäure bildet überhaupt mit dem Kupfer mehrere basische Salze, die sich nach Ure unter Reduktion von einem Theil Oxyd in Zuckerwasser lösen; die Lösung ist grün und soll weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Blutlaugensalz gefällt werden.

Ferrum aceticum. 1. B. S. 30.

Zur Bereitung der Tinctur. ferri acetici aetherea gibt Pagenstecher folgende Vorschrift (Rep. d. Pharm. 23. S. 40): 18 Unzen essigsaures Kali werden mit einem Gemisch aus 28 Unzen Alkohol von 30° B. und 6 Unzen Wasser übergossen, und wenn die Auflösung erfolgt ist, 27 Unzen höchst trockenes schwefelsaures Eisenoxyd hinzugegeben. Man läßt 3 Tage unter öfterm Umrühren digeriren, bringt sodann das Ganze auf starke Leinwand, preßt den Rückstand gut aus, filtrirt und versetzt endlich die filtrirte Flüssigkeit mit dem Fünftel ihres Gewichts rectificirten Essigäthers.

Nach einer schriftlichen Mittheilung von Trautwein in Nürnberg läßt sich nur mit einem reinen Hydras ferricus ($Fe_2O_3 + 3H_2O$) ein untadelhafter Liq. ferri acetic. darstellen. Der mit Ätzlauge aus der Eisenchloridlösung gefällte Niederschlag ist gewöhnlich ein Gemisch von Eisenoxyd, Kalieisenoxyd, Hydras biferricus ($2Fe_2O_3 + 3Aq$) und Hydras ferricus ($Fe_2O_3 + Aq$); er gibt, in Essigsäure aufgelöst, einen Liquor, der beim Erhitzen Oxyd absetzt und theilweise zerfällt, während der mit Hydras ferricus bereitete sich bis zum Kochen erhitzen läßt, ohne Oxyd fallen zu lassen. Reines Hydras ferricus erhält man nach Trautwein auf folgende Art: 1 Gew. Th. Liq. ferri muriatic. oxydat. von 1,550 spec. Gew. oder 60 B. (bei welcher Stärke er genau $\frac{1}{8}$ metallisches Eisen enthält) wird mit 13 Gew. Th. dest. Wassers verdünnt, und hierauf eine Mischung

Digitized by Google

von 1 Gew. Th. Liq. kali caustic. von 1,340 oder 43 B. und 15 Gew. Th. dest. Wassers beigefügt. Das Ganze bleibt nun unter bisweiligem Schütteln so lange stehen, bis alles ausgeschiedene Oxyd zu einer blutrothen klaren Flüssigkeit sich wieder aufgelöst hat. Sie enthält jetzt neben 2 At. Chlorkalium 1 At. Eisenchlorid und 2 At. Eisenoxyd. Man gießt nun zu der klaren Flüssigkeit vollends eine Mischung von ½ Gew. Th. Liq. kali caustic. von 1,340 und 7½ Gew. Th. Wasser, wo alles Oxyd als $Fe_2O_3 + 3H_2O$ niederfällt. Man bringt letzteres hierauf auf einen genäßten Spitzbeutel, wäscht es sorgfältig mit dest. Wasser aus und preßt es so weit, daß von verwendeten 18 Unzen Liq. ferri mur. von der angegebenen Stärke 15 bis 20 Unzen feuchtes Hydrat bleiben. Auf dieses noch feuchte Oxydhydrat gießt man unter tüchtigem Bearbeiten nach und nach so viel Essigsäure bis zur erfolgten Auflösung des Oxyds, welche schon in der Kälte binnen einigen Stunden vollständig erfolgt. Zur Auflösung des aus 18 Unzen Eisenchloridlösung erhaltenen Hydrats sind nicht mehr als 10½ Unze Essigsäure von 1,050 sp. G. erforderlich. Wird nun so viel destill. Wasser zugesetzt, daß aus dem Ganzen (Oxydhydrat und Säure) 36 Unzen werden, so hat man einen Liq. ferri acetici, welcher $\frac{1}{12}$ metallisches Eisen enthält, welches sich aber auf Zusatz der vorgeschriebenen Menge Alkohol und Essignaphtha auf $\frac{1}{16}$ reduzirt.

Dieser Liq. ferri acetici ist von dunkelbrauner Farbe, undurchsichtig und hat das Eigenthümliche, beim Erhitzen bis zum Kochen dickflüssig zu werden, nach dem Erkalten aber wieder dünnflüssig zu erscheinen. Er ist das geeignetste Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure, die an eine Base gebunden war, in welchem Fall das in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat ohne alle Wirkung ist.

Plumbum aceticum. Formel: $\bar{A}, PbO + 3Aq$. 1. B. S. 34. 2. B. S. 765.

Bleizucker röthet Lakmus nicht; ist aber eine theilweise Zersetzung desselben durch Kohlensäure geschehen, so wird die Auflösung desselben Lakmus röthen. Der käufliche Bleizucker grünt gewöhnlich Veilchensyrup etwas, was auf beigemengtem basischen Salz beruht. Die Auflösung des Bleizuckers erzeugt in fast allen Pflanzenabkochungen mehr oder minder reichliche Niederschläge und erleidet außerdem alle den Bleisalzen eigenthümliche Zersetzungen.

Der Bleiessig (1. B. S. 36) soll aus einer Auflösung des drittelessigsauren Bleioxyds $\bar{A}, 3PbO$ bestehen. Zur Bildung dieses Salzes sind aber, da der Bleizucker noch 2 At. Oxyd aufnimmt, auf 6 Gew. Th. Bleizucker mindestens 7 Gew. Th. Bleiglätte erforderlich. Man übergießt das Gemenge mit 30 Th. Wasser in einem zu verschließenden Gefäße und läßt das Ganze an einem mäßig warmen Ort unter öfterem Umschütteln digeriren, so lange bis das ungelöste Oxyd eine ganz weiße Farbe angenommen hat. Der nach der Preußisch. Pharmacop. bereitete Bleiessig enthält 1½ basisches essigsaures Bleioxyd.

Der Bleiessig fällt nicht allein alle vegetabilischen Auszüge, gummö-

Digitized by Google

sen und schleimigen Flüssigkeiten, welche schon vom neutralen Salz an und für sich gefällt werden, sondern auch noch mehrere andere, welche durch letzteres keine Veränderung erleiden, so die Aufgüsse von Leinsaamen und Eibischwurzel und die Auflösung des arabischen Gummis. Der durch Bleiessig in Gummiauflösung hervorgebrachte Niederschlag wird übrigens durch weitern Zusatz von Gummi wieder aufgelöst.

Zincum aceticum. Formel: $\bar{A}, ZnO + 3Aq.$ Bereitung 1. B. S. 38.

Bei rascher Verdampfung und schneller Abkühlung erhält man ganz feine, zarte, 6seitige, stark glänzende Schuppen, die ein großes Volumen einnehmen. Verdampft dagegen die Lauge im warmen Zimmer unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure, so erhält man dieselbe Krystallform, aber in größerem Maaßstab, und läßt man diese wieder in Wasser gelöst ähnlich anschießen, so erhält man sie von 1 Zoll Breite und 3 bis 4 Linien Dicke. Es sind 6seitige geschobene Tafeln, die aber jetzt nur Perlmutterglanz besitzen und sehr biegsam sind, sich auch in dieser Größe sehr langsam auflösen, während sich die kleinen Krystalle auffallend leichter lösen. Bei einer Wärme von 8—12 R. lassen sie schon etwas Essigsäure fahren, werden nach und nach undurchsichtig und sind dann nicht mehr gänzlich in Wasser auflöslich. Das Salz enthält 3 At. Krystallwasser.

Essigsaure Alkaloide.

Chinium aceticum. Essigsaures Chinin.

Zerriebenes Chinin wird mit 1¼mal so viel dest. Wasser zusammengerührt, erwärmt, jedoch nicht bis zum Schmelzen, sodann mit so viel Essigsäure als erforderlich ist, um das Chinin aufzulösen und die Flüssigkeit in geringem Grad zu säuern, übergossen. Die Mischung wird nun bis zum Kochen erhitzt, durchgeseiht und an einem kühlen Ort stehen gelassen, wo dann das Salz herauskrystallisirt. Durch Konzentrirung der Mutterlauge erhält man den noch in derselben zurückgebliebenen Rest des Salzes.

Das essigs. Chinin stellt äußerst feine, weiße, nadelförmige Krystalle dar, die in kaltem W. schwer, in warmem Wasser aber leicht löslich sind. In der Wärme verliert es einen Theil seiner Säure.

Morphium aceticum. 2. B. S. 298. 981.

Reines essigsaures Morphin muß beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Alkoholflamme vollständig verbrennen und bei der Auflösung in verdünnter Ätzkalilauge keine Ammoniakdämpfe entwickeln; die mit Salzsäure versetzte Lösung desselben darf durch Gallustinktur keine Trübung erleiden; ein weißer käsiger Niederschlag würde Narkotin verrathen. Übrigens ist es an den allgemeinen Kennzeichen der Morphinsalze (s. Morphium) zu erkennen.

Das essigsaure Morphin macht auch den Hauptbestandtheil des Liquor opii aceticus aus. Derselbe wird durch Digestion von 2 Unzen und 4 Scrupel Opium mit 1 Unze concentrirter Essigsäure und 9 Unzen Wasser bereitet.

Digitized by Google

Strychnium aceticum. Essigsaures Strychnin s. 2. B. S. 1001.

Acidum arsenicosum. Formel: As_2O_3. 1. B. S. 409. 2. B. S. 874.

Die arsenige Säure wird auch im Großen, namentlich in Schlesien, aus Arsenkies (Eisenarsenür) auf ähnliche Weise, wie durch Rösten der Kobalterze, gewonnen.

Die durchsichtige glasartige arsenige Säure ist amorphe Säure; sie geht mit der Zeit, ohne ihr Gewicht zu verändern, in die undurchsichtige porcellanartige Säure über; diese Veränderung beruht auf dem Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Die Erscheinungen, welche die Krystallisation der arsenigen Säure aus ihrer Auflösung in Salzsäure begleiten, sind im 2. B. S. 874 beschrieben worden; sie finden nicht statt, wenn die Säure aus ihrer wässerigen Auflösung krystallisirt, wahrscheinlich deshalb, weil die Krystallbildung nur sehr langsam vor sich geht. Durch Behandlung der gepulverten amorphen Säure mit Ammoniak, von welchem sie nichts in Verbindung behält, geht sie ebenfalls, und zwar augenblicklich, in den Zustand der krystallinischen über. Die physikalischen Eigenschaften beider Säuren weichen von einander ab; die krystallinische ist specifisch leichter, als die amorphe; sie löst sich auch leichter in Wasser auf. Die Auflösung der amorphen Säure röthet Lakmus, die der krystallinischen nicht, die im Gegentheil das geröthete Lakmus schwach bläuet. Ammoniakflüssigkeit ist ein besseres Auflösungsmittel für die arsenige Säure, als das Wasser; beim Verdampfen der Auflösung bleibt die Säure ammoniakfrei zurück.

Die arsenige Säure löst sich in verdünnten heißen Säuren in größerer Menge, wie im Wasser; sie krystallisirt daraus, ohne von den Säuren etwas zurückzubehalten. Salpetersäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen von arseniger Säure auf, ohne sie in Arsensäure zu verwandeln. 10 Th. kochende Salpeterſ. von 1,230 lösen aber 1 Th. arseniger Säure, wie Buchner sen. (d. Repert. B. 26. S. 367) gefunden hat, leicht und vollständig auf, wobei sich ein Theil der arsenigen Säure in Arsensäure verwandelt. In Salzsäure löst sich dagegen die arsenige Säure in größerer Menge auf, als in irgend einer Sauerstoffsäure. Zink schlägt aus diesen Auflösungen das Arsen als ein schwarzes Pulver nieder, wobei sich mit dem Wasserstoffgas auch Arsenwasserstoffgas entwickelt. Viele Stoffe entziehen der arsenigen Säure den Sauerstoff, z. B. Schwefel, Phosphor, Kohle und viele Metalle, desgleichen phosphorige und unterphosphorige Säure, letztere aber nur dann, wenn ihre Auflösungen so weit abgedampft werden, daß die genannten Phosphorsäuren Phosphorwasserstoff entwickeln. Dagegen werden die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle durch die arsenige Säure in die niedrigsten zurückgeführt. Mit kohlensauren fixen Alkalien oder mit wasserfreien alkalischen Erden zusammengeglüht, zerfällt die arsenige Säure in arsensaures Salz und in Arsenmetall.

Digitized by Google

Die Reagentien auf arsenige Säure sind S. 415 1. B. aufgezählt worden.

Arsenigsaure Salze. 1. B. S. 410.

Die arsenige Säure verbindet sich mit Basen zu sauren, neutralen oder basisch arsenigsauren Salzen. Nur die arsenigsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich; die arsenigsauren alkalischen Erden sind es nur bei Überschuß der Säure, lösen sich aber auch in Ammoniaksalzen auf. Die concentrirten Auflösungen der arsenigs. Alkalien zerlegen sich an der Luft durch die Einwirkung der Kohlensäure, und nach längerer Zeit schießt daraus die arsenige Säure in großen Krystallen an.

Von den arsenigsauren Salzen ist nur das arsenigsaure Kali ($2KO.As2O3$) im flüssigen Zustande und das arsenigsaure Natrum als Arzneimittel in Gebrauch gezogen worden. Ersteres ist bereits unter dem Namen Fowlers Arsenikſolution im 1. B. S. 410 beschrieben worden. Das letztere, das arsenigsaure Natrum, wird ebenfalls nur im flüssigen Zustande angewendet. Es führt die Namen **Liquor natri arsenicosi, Solutio arsenicalis natrosa.** 64 Gran weißer Arsenik, eben so viel einfach kohlens. Natrum und 12 Unzen dest. Wasser werden zusammen mehrere Tage im erwärmten Sandbad digerirt und dann die Flüssigkeit filtrirt. Jede Drachme enthält ʒ Gran arsenige Säure. Das arsenigsaure Kali erhielt Riegel (Jahrb. f. prakt. Pharm. 6. B. S. 166) auch in Krystallen, als er Kalilauge mit arseniger Säure sättigte und die Auflösung bis zur Syrupsconsistenz verdunstete. Die Krystalle halten sich in trockner Luft unverändert, in feuchter Luft zerfließen sie.

In den arsenigsauren Salzen kann das Arsen leicht auf trockenem Wege erkannt werden: 1.) durch den Geruch beim Erhitzen einer kleinen Probe derselben mit kleesaurem Kali auf Kohlen vor dem Löthrohr; 2.) durch die Reduktion auf dem bei Arsen angegebenen Wege.

Das sogenannte Schweinfurtergrün (1. B. S. 617) ist eine Doppelverbindung aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd.

Acidum arsenicum. Arsensäure. $As2O5$. 1. B. S. 402.

Die Arsensäure bildet mit den Basen 3 Reihen von Salzen, wovon viele in ihrer Zusammensetzung den phosphorsauren Salzen sehr ähnlich sind. Die erste Reihe enthält 3 At. firer Basis auf 1 At. Arsensäure, man nennt diese basische arsensaure Salze. In der 2ten Reihe sind mit 1 At. Arsensäure, 2 At. firer Basis und in der dritten 1 At. firer Basis verbunden; die Salze der 2ten Reihe heißen die neutralen, die der dritten die sauren arsensauren Salze. Die auflöslichen Salze der ersten und zweiten Reihe reagiren alkalisch, die der dritten sauer. Bei der Zersetzung eines löslichen arsensauren Salzes der ersten Reihe mit einem andern Metallsalz, entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des löslichen arsensauren Salzes, nemlich ein unlösliches arsensaures Metall-

Digitized by Google

ſalz mit 3 At. freier Baſis; die Flüſſigkeit iſt nach der Zerſetzung neutral. Lösliche arſenſaure Salze der zweiten Reihe zerlegen ſich mit andern Metallſalzen, indem ſich entſprechende unlösliche arſenſaure Verbindungen bilden; iſt die Flüſſigkeit nach der Zerſetzung ſauer, ſo iſt das entſtandene unlösliche Salz ein Salz der erſten Reihe. Die unlöslichen erdigen arſenſauren Salze ſind löslich in Ammoniakſalzen, die ſauren arſenſauren erdigen Salze ſind in Waſſer leicht löslich. Arſenſaure Salze, mit Kohle und Borſäure geglüht, geben Knoblauchgeruch und metalliſches Arſen. Alle in Salpeterſäure löslichen arſenſauren Salze fällen aus Bleieſſig einen weißen Niederſchlag, baſiſch arſenſaures Bleioxyd, welches, auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, ſchmilzt und unter heftiger Entwicklung von Arſen reduzirt wird.

Nachſtehende arſenſaure Salze werden zuweilen als Arzneimittel angewendet.

Ammoniacum arsenicicum; arſenſaures Ammoniak.

In eine concentrirte Auflöſung von Arſenſäure wird ſo lange Ätzammoniakflüſſigkeit eingeträufelt, als ein Niederſchlag ſich bildet. Die Flüſſigkeit wird ſodann mit dem Niederſchlag bis zur Auflöſung des letztern erhitzt und hierauf an einem kühlen Ort der Deſtillation überlaſſen. Das arſenſaure Ammoniak gibt anſehnliche, ſchief rhombiſche farbloſe Kryſtalle, färbt Veilchenſaft grün; entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, Waſſer, Arſen und Stickgas. Verwittert an der Luft, die Hälfte ſeines Gewichts verlierend und ſich in ſaures Salz verwandelnd.

Kali biarsenicicum; doppeltarſenſaures Kali. KO, As2O5.

Man kann dieſes Salz direct aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammenſetzen, oder man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen arſeniger Säure und Salpeter (8 Unzen von jedem) in einem offenen geräumigen Tiegel bei nach und nach verſtärktem Feuer, bis ſich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und die Maſſe ruhig fließt. Die Arbeit wird am beſten im Freien vorgenommen, um ſich vor den ſchädlichen Dämpfen zu ſchützen. Nachdem alles faſt erkaltet iſt, ſetzt man Waſſer zu, ſo viel, daß der Tiegel, in welchem das Gemeng die Hälfte Raum einnahm, ganz angefüllt wird, bringt es zum Sieden und läßt nach vollkommener Löſung der Maſſe langſam erkalten, wo das arſenſaure Kali nach 24 Stunden herauskryſtalliſirt ſeyn wird. Die Kryſtalle ſind weiße quadratiſche Säulen und Nadeln von 2,64 ſpec. Gew.; das Salz ſchmeckt ſalpeterähnlich, röthet im gelöſten Zuſtand Lakmus, iſt luftbeſtändig, löſt ſich in 5 Th. kaltem und viel weniger heißem Waſſer; wirkt giftig. Schmilzt in der Rothglühhitze und verliert ſein Waſſer. Es gehört zu der 3ten Reihe der arſenſauren Salze mit 1 At. freier Baſis.

Natrum arsenicicum; arſenſaures Natrum.

Wird auf ähnliche Weiſe wie das arſenſaure Kali durch Glühen einer Miſchung von 100 Th. ſalpeterſ. Natrum und 116 Th. weißem Arſen bereitet. Der Auflöſung des geſchmolzenen Rückſtandes wird dann bis zur alkaliſchen Reaktion eine Auflöſung von kohlenſaurem Natrum zuge-

Digitized by Google

setzt und die Lauge bis zum Krystallisationspunkt verdunstet. Ist die Mutterlauge nicht alkalisch, so setzt man eine neue Portion von kohlensaurem Natrum hinzu, um sie von neuem krystallisiren zu lassen. Das arsensaure Natrum krystallisirt in sechsseitigen Prismen und ist in seinen Eigenschaften wenig von dem arsens. Kali verschieden. Eine filtrirte Auflösung desselben zu 1 Gran auf 1 Unze dest. Wassers gibt die Aqua arsenicalis Pearsonii. Das arsensaure Natrum wird mit der Formel As2 05, 2Na0 H20 ausgedrückt, es gehört zu den basischen arsensauren Salzen, in welchem das 3te At. firer Basis vertreten ist durch 1 At. basisches Wasser. Es enthält mehrere Atome (24?) Krystallwasser. Es gibt auch ein doppelt arsensaures Natrum.

Ferrum arsenicicum; arsensaures Eisenoxydul.

Wird durch Niederschlagen einer frisch bereiteten Eisenvitriolauflösung mit arsensaurer Kalilauflösung bereitet. Man kann dazu die Lauge, woraus sich das doppelt arsensaure Kali ausgeschieden hat, anwenden. Beide Salze vertauschen ihre Bestandtheile, so daß schwefelsaures Kali und arsensaures Eisenoxydul entstehen; letzteres fällt wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nieder. Es wird mit dest. Wasser ausgewaschen und im Schatten getrocknet. Das arsensaure Eisenoxydul ist ein bläulich-grünes Pulver, entwickelt auf Kohle Arsendämpfe, grünt sich an der Luft und löst sich in geringer Menge in Ammoniakflüssigkeit.

Pelouze (Annal. d. Ch. et Ph. XLIV. S. 100) hat einen neuen Arsenikbrechweinstein beschrieben, der erhalten wird, wenn man Arsensäure in ihrem 5—6fachen Gewicht Wasser in Berührung bringt. Die Verbindung beider Körper geht unmittelbar vor sich, durch Kochen wird sie erleichtert. Die klare, überschüssige Arsensäure enthaltende Flüssigkeit läßt beim Erkalten den neuen Brechweinstein fallen; besser versetzt man indessen die klare Flüssigkeit mit Alkohol.

Acidum benzoicum. Einbasische Säure. Bz0 + Aq. 1. B. S. 39. 2. B. S. 766.

Zur Bereitung der Benzoesäure auf trockenem Wege. 1. B. S. 40.

Nach Mohr (Annalen d. Pharmacie XXIX. S. 166) wird 1 Pfund gröblich gepulverte Benzoe, für sich oder mit ihrem gleichen Gewicht Sand vermengt, in einem flachen Topf von Gußeisen oder unverzinntem Eisenblech (auch ein irdener Sublimirtopf ist hierzu tauglich) von 8 bis 9 Zoll Durchmesser und 2 Zoll hohen verticalen Wänden genau ausgebreitet. Über die Öffnung des Topfs wird ein Blatt Löschpapier gespannt und über die Ränder fest geklebt. Man setzt sodann einen Hut von dünner Pappe oder dickem Packpapier darüber, dessen Fugen gut zugekleistert werden, und welcher die Ränder des Topfs genau umfaßt, um welche er mit einer Schnur fest gebunden wird. Dann stellt man den Topf in ein Sandbad und erhitzt dieses 3—4 Stunden lang mäßig. Die Dämpfe der Säure, mit Leichtigkeit durch die Poren des Löschpapiers gehend, verdichten sich in dem Hut krystallinisch, während das Öl vom Papier ein-

Digitized by Google

gefangt wird, welches auch verhindert, daß die Säure nicht wieder zurück in das Harz fällt. Wenn die Arbeit vollendet ist, so läßt man vollkommen erkalten, dreht dann den ganzen Apparat um, bindet die Schnur los und findet den Hut mit den schönsten Benzoeblumen angefüllt.

Zur Bereitung der Säure auf nassem Wege.

Man mengt gleiche Theile sehr feingepulvertes Benzoeharz und Kalkhydrat aufs innigste miteinander, kocht das Gemenge mit 40 Th. Wasser einige Stunden lang, filtrirt und unterwirft den Rückstand noch 2mal einer ähnlichen Behandlung mit Zusatz der Hälfte des zuerst angewandten Kalkhydrats, aber mit derselben Wassermenge. Die Abkochungen werden auf ⅛ verdunstet, aufs neue filtrirt und mit Salzsäure in kleinem Überschuß versetzt, wo nach dem Erkalten Benzoesäure krystallisirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure, welche das Harz zurückhält, wird die Benzoesäure für den pharmaceutischen Bedarf hinlänglich rein erhalten.

Gauger (dessen Repert. 1842. S. 219) hat ebenfalls eine Methode beschrieben, die Benzoesäure auf trockenem Wege darzustellen, die indessen vor der von Mohr befolgten keine wesentlichen Vorzüge besitzt.

Zu S. 43. 1. B.

Die Benzoesäure wird durch Kochen mit Salpetersäure, unter Assimilisation der Bestandtheile derselben, in eine neue Säure, Nitrobenzoesäure, verwandelt, welche die größte Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Benzoesäure besitzt und lange Zeit für unveränderte Benzoesäure gehalten wurde.

Acidum boracicum. BO2. Borarsäure. 1. B. S. 45.

Gewinnung der rohen Borarsäure.

Etwa 14 deutsche Meilen von Livorno in der Maremma werden aus kleinen Erdspalten, besonders bei feuchtem Wetter, dicke weiße Dämpfe ausgestoßen, die, vom Wasser absorbirt, dieses borarsäurehaltig machen. Um eine solche Erdspalte ist ein mehrere Fuß hoher und 2 Fuß weiter Cylinder von Ziegelsteinen gebaut, in welchen aus einem nahen Fluß Wasser geleitet wird, welches, in die Erdspalte dringend, sogleich stark zu sieden anfängt und nach einigen Tagen eine namhafte Menge Borarsäure aufgelöst enthält. Da viele dergleichen Erdspalten sich in einem Umkreise von einigen hundert Schritten befinden, so sind viele solcher Cylinder (Lagunen) angelegt, und es ist die Einrichtung getroffen, daß die einzelnen Lagunen mit einander in Verbindung stehen, so daß das Wasser, nachdem es in der ersten Lagune Säure aufgelöst hat, in die zweite, aus dieser in die dritte u. s. f. durch kleine gemauerte Kanäle geleitet wird. Aus der letzten leitet man dann die schon sehr gesättigte Flüssigkeit in nahebei angebrachte bleierne Pfannen, um sie zur Krystallisation abzudampfen, was dadurch bewirkt wird, daß die letzte Lagune mit einer Holzkapsel bedeckt ist und vermittelst hölzerner Röhren die heißen Wasserdämpfe aus der Lagune unter die Pfannen geleitet werden. Da die krystallisirte Säure noch mit anhän-

Digitized by Google

gender Schwefelsäure verunreinigt ist, so wird sie in hölzernen Bottichen nochmals umkrystallisirt, bevor sie an der Luft getrocknet und in den Handel gebracht wird.

Die rohe Borarsäure enthält 18—25 PC. fremde Beimischungen; sie muß daher noch einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt werden.

Bereitung der chemisch reinen Borarsäure.

Da die durch Zersetzung des Borax mittelst Schwefelsäure dargestellte Borarsäure stets eine Portion Schwefelsäure gebunden enthält, so hat Wackenroder (s. Archiv d. Pharmac. XXI. p. 316) folgende bessere Bereitungsmethode angegeben: Man löst 40 Theile Borax in 100 Th. kochenden Wassers und vermischt die warme Lösung mit 25 Th. Salzsäure von der gewöhnlichen Stärke. Die beim Erkalten daraus anschießende Säure wird auf ein Filtrum genommen, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, abtropfen gelassen, in wenigem kochenden Wasser wieder aufgelöst und umkrystallisirt; die Krystalle werden mit wenigem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge und das Waschwasser liefern nach dem Verdunsten noch etwas Borarsäure, die eben so gewaschen und umkrystallisirt wird. Die Spur freier Salzsäure, die der krystallisirten Borarsäure noch anhängt, geht weg durch das blose Verwitternlassen derselben bei allmählich bis zu einigen Graden über 100 C. steigender Wärme.

Borarsaure Salze. 1. B. S. 47.

Die Borarsäure verbindet sich mit den Basen in mehreren Verhältnissen. Als neutrale Salze werden diejenigen betrachtet, in welchen der Sauerstoffgehalt der Borarsäure zu dem der Base wie 3 : 1 sich verhält. Es gibt borarsaure Salze, in welchen das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1 ist. Durch Glühen werden sie mit Ausnahme des Ammoniakſalzes nicht zersetzt; die Salze der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erden und Metalloxyde sind jedoch meistens sehr schwer auflöslich. Aus ihren Lösungen in Wasser oder Salpetersäure werden die borarsauren Salze durch Silber- und Bleisalze weiß gefällt; Barytsalze bewirken nur aus neutralen Lösungen eine Fällung. In den sehr verdünnten Lösungen der borarsauren Alkalien entsteht bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd ein Niederschlag, der keine Borarsäure enthält, sondern reines Silberoxyd ist. Die borars. Salze lassen sich im Allgemeinen daran erkennen, daß Schwefelsäure aus ihrer concentrirten Lösung die Säure in Gestalt von Schuppen niederschlägt, und außerdem, daß sie, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, die Flamme des angezündeten Alkohols grün färben.

Borax (1. B. S. 47) löst sich in Zuckersäften reichlicher, als in reinem Wasser, was nach Stuerenburg auf der Bildung wenig constanter Verbindungen beruht.

Digitized by Google

Acidum borussicum. Cy_2H_2 1. B. S. 51 2. B. Darstellung. 1. B. S. 52.

Liebig (s. Annal. d. Chem. u. Pharm. 40. B. S. 288) hält das Cyankalium zur Darstellung der Blausäure für geeigneter, als das Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür), indem man bei einer sehr erleichterten Destillation eine weit größere Ausbeute an Blausäure erhält. Gleiche Theile Cyankalium und Schwefelsäurehydrat sind hierzu das beste Verhältniß. Die Schwefelsäure reicht hin, um mit allem Kali neutrales schwefelsaures Kali und mit dem durch Zersetzung des cyansauren Kali (welches dem nach Liebigs Methode bereiteten Cyankalium beigemengt ist s. unten) entstehenden Ammoniak saures schwefelsaures Ammoniak zu bilden. Das Cyankalium wird in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst und die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure langsam und in kleinen Portionen zugesetzt; vor jedem neuen Zusatz muß das entstehende Aufbrausen abgewartet werden. Einen eigenen Apparat zur Bereitung der Blausäure hat Wackenroder im 29. B. S. 33 des Archivs der Pharmac. beschrieben und abbilden lassen.

Zur Erklärung des Vorgangs bei der Darstellung der Blausäure aus Blutlaugensalz. 1. B. S. 53.

Bei der Ausscheidung der Blausäure aus Blutlaugensalz wird das Cyankalium desselben nicht vollständig zersetzt; der Rückstand in der Retorte enthält neben dem neu gebildeten Kalisalz noch Kaliumeisencyanür mit dem ausgeschiedenen Eisencyanür verbunden. Bei der Zerlegung des Blutlaugensalzes durch Schwefelsäure entsteht eine constante Verbindung von Eisencyanür, Blutlaugensalz und schwefelsaurem Kali, während zugleich ein ganz geringer Theil des Eisencyanürs zerlegt wird. Die Phosphorsäure hingegen läßt immer einen nicht unbeträchtlichen Theil des Blutlaugensalzes unzersetzt. Schwefelsäure erzeugt jedoch jedesmal eine geringe Menge Ameisensäure, deren Beimischung die Blausäure aber auch haltbarer macht, obwohl zu dieser größeren Haltbarkeit auch die geringe Spur Schwefelsäure mit beitragen mag, welche mit der Blausäure überdestillirt. Die mit Phosphorsäure bereitete Blausäure enthält keine Ameisensäure, zersetzt sich aber auch sehr bald.

Da alle Methoden, nach welchen die Blausäure durch Destillation dargestellt wird, diese nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke liefern, so ist es vorzuziehen, eine stärkere Säure zu bereiten, den Gehalt derselben durch Versuche auszumitteln und durch Zusatz von Wasser sie auf den Grad der Verdünnung zu bringen, welchen die Pharmacop. vorschreibt. Eine solche starke Blausäure wird erhalten, wenn man 2 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz mit 1 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser (oder gleiche Theile Cyankalium und Schwefelsäure, letztere mit 2 Th. Wasser verdünnt und, wie oben angegeben, behandelt) bis zur Trockne destillirt und das in einem Röhrenapparat wohl abgekühlte Destillat in einer Flasche mit enger Öffnung auffängt, worin 2 Theile Wasser enthalten sind. Der Gehalt

Digitized by Google

dieſer Blauſäure an waſſerfreier Säure wird Lunn auf folgende Weiſe beſtimmt. Man wäge 100 Gran der Säure in einem Zweiunzenglaſe, welches mit einem gut paſſenden Glasſtöpſel verſehen iſt, genau ab, füge dann in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umſchütteln ſo lange von einer genau bereiteten Auflöſung von 6½ Th. Silberſalpeter in 93½ Th. deſt. Waſſers hinzu, als noch nach dem Umſchütteln bei jedesmaligem Zuſatz eines neuen Antheils vom Reagens eine weiße Trübung erfolgt, und wäge endlich, wie viel von der Silberauflöſung verbraucht worden. 100 Gran dieſer letztern entſprechen immer einem Gran reiner Blauſäure.

Das als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Blauſäure empfohlene Ammoniak kann, da es ſelbſt giftige Wirkungen auf den thieriſchen Körper äußert, nicht als ſolches angeſehen werden. Robinſon hat die Begießungen des Hinterkopfs und des Rückgrats mit kaltem Waſſer, in welchem Salpeter und Kochſalz aufgelöſt war, bei mit Blauſäure vergifteten Thieren ſehr wirkſam gefunden.

Zu Seite 54.

Blauſäure und Waſſer in Berührung mit Salzſäure zerlegen ſich beide. Aus dem Stickſtoff der Blauſäure und dem Waſſerſtoff einer gewiſſen Quantität Waſſer entſteht Ammoniak; aus dem Kohlenſtoff und Waſſerſtoff der Blauſäure und dem Sauerſtoff des Waſſers entſteht Ameiſenſäure. Das Ammoniak verbindet ſich mit der Salzſäure.

Blauſäure und Metalloxyde.

Zu S. 55 u. 56.

Die Blauſäure zerſetzt ſich mit den meiſten Metalloxyden in Waſſer und Cyanmetalle. Diejenige Verbindung des Cyans mit dem Metall, welche dem Oxydul entſpricht, wird mit dem Namen Cyanür bezeichnet; diejenige dagegen, welche dem Oxyd deſſelben entſpricht, wird Cyanid (Cyanetum) genannt. So ſchnell die Cyanalkalimetalle, wenn ſie in Waſſer gelöſt ſind, eine Zerſetzung erleiden, ſo können ſie doch bei Abſchluß der Luft und Feuchtigkeit ſehr hohe Temperaturen ohne Zerſetzung ertragen. Sie verlieren ihre hervorſtechendſten Eigenſchaften augenblicklich bei ihrer Vereinigung mit ſchweren Cyanmetallen, mit denen ſie Doppel-Verbindungen eingehen. Beim Erhitzen mit überſchüſſigem Alkali entwickeln ſie Ammoniak, ſich in ameiſenſaure Salze verwandelnd. Die Cyanverbindungen der edlen Metalle verlieren beim Glühen das Cyan, jene der unedlen Metalle werden durch Glühen unter Stickſtoffentwicklung in Kohlenſtoffmetalle verwandelt.

Als Reagentien auf Blauſäure und Cyanmetalle ſind der Silberauflöſung und dem ſchwefelſauren Eiſenoxydul noch folgende beizufügen:

1.) Eſſigſaures Bleioxyd. Daſſelbe bewirkt in den Löſungen der Cyanmetalle einen weißen, in verdünnter Salpeterſäure unlöslichen Niederſchlag; durch Barytſalze wird keine Fällung hervorgebracht.

2.) Salpeterſaures Queckſilberoxydul, zu einer wäſſerigen Blauſäure geſetzt, ſcheidet, ſich in Queckſilbercyanid verwandelnd, metalliſches Queckſilber aus.

Digitized by Google

3.) Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in blausäurehaltigen Flüssigkeiten keinen Niederschlag hervor; fügt man aber noch ein Alkali hinzu, so wird der jetzt entstehende Niederschlag von Salzsäure nur unvollständig aufgelöst, einen weißen Körper (Kupfercyanür) zurücklassend.

Zu Cyan-Verbindungen.

Kali hydrocyanicum, Cyanetum Kalii. Cyankalium. Blausaures Kali. KCy. 1. B. S. 59.

Zur Bereitung desselben.

Zum medizinischen Gebrauch läßt es sich leicht darstellen, wenn man gasförmige Blausäure bis zum Vorwalten des Geruchs in eine Auflösung von Ätzkali in 6 Th. Alkohol von 0,832 leitet, das sich ausscheidende Salz in einem Filter sammelt, durch Auspressen zwischen Fließpapier trocknet und in einem wohl verschloßenen Gefäße aufbewahrt. Man hat jedoch bei diesem Verfahren nach Herberger (Rep. d. Pharm. 21. B. S. 122) auf folgende 3 Umstände besonders zu achten: 1.) muß die Lösung des Kali in Alkohol frisch bereitet seyn; 2.) darf nur sehr starker Alkohol am besten von 92 PC., den man sich sehr leicht durch Rektification gewöhnlichen Alkohols über kohlens. Kali verschafft, angewendet werden; 3.) endlich ist es nöthig, die Blausäure recht wasserarm in die Kalilösung streichen zu lassen.

Liebig stellt das Cyankalium auf folgende Weise dar. Blutlaugensalz wird auf einem heißen Eisenblech stark getrocknet (schwach geröstet), sodann feingepulvert mit 3 Th. trocknem kohlens. Kali innig gemengt und in einem hessischen Tiegel, den man vorher schwach rothglühend macht, auf einmal eingetragen. Man erhält die Temperatur auf diesen Punkt, bei welcher die Mischung anfänglich unter lebhafter Gasentwicklung zu einem braunen Magma schmilzt; so wie aber die flüssige Masse selbst rothglühend geworden ist, wird die Farbe derselben heller und zuletzt bei fortwährendem Schmelzen klar und bernsteingelb. Steckt man von Zeit zu Zeit einen heißen Glasstab hinein, so bleibt nach dem Herausziehen das Anhängende nach dem Erstarren anfänglich braun; später wird es gelb, zuletzt, zu Ende der Operation, ist das Herausgenommene klar und farblos wie Wasser und erstarrt zu einer blendend weißen Masse. Die während des Schmelzens in der flüssigen Mischung herumschwimmenden braunen Flocken vereinigen sich zuletzt schwammartig, nehmen eine hellgraue Farbe an und setzen sich, wenn der Tiegel aus dem Feuer genommen und etwas abgekühlt wird, meistens so vollständig zu Boden (welches Absetzen durch ein oder zweimaliges Umrühren mit dem Glasstab befördert werden kann), daß die darüber stehende heiße geschmolzene Masse nun mit der größten Leichtigkeit in eine heiße Porcellanschale ausgegossen werden kann. Dieselbe ist ein Gemenge aus 6 At. Cyankalium und 1 At. cyansaurem Kali.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender: Im Anfang der Schmelzung zerlegt sich das Eisencyanür des Blutlaugensalzes mit dem Kali des kohlens. Kalis in Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul, dem in stärkerer Hitze das Cyankalium allen Sauerstoff entzieht; in Folge dieser

Digitized by Google

Reduktion erhält man cyansaures Kali und reines metallisches Eisen. Von 2 At. Blutlaugensalz erhält man 5 Cyankalium, also ½ mehr, wie beim Schmelzen in der Rothglühhitze für sich. Da aber das sich bildende kohlensaure Eisenoxydul sich vor der Reduktion, wie sonst für sich, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxyduloxyd zersetzt, so wird auf dessen Kosten eine nicht bestimmbare Menge mehr cyansaures Kali, wie nach obiger Formel, gebildet werden.

Das Cyankalium ist ein höchst schätzbares Mittel zur Reduktion und Scheidung in der chemischen Analyse. Das cyansaure Kali, das ihm beigemischt ist, schadet bei dieser Anwendung nicht.

Aurum hydrocyanicum. Cyanuretum Auri. Cyangold, blausaures Gold. 2. B. S. 778.

Nach der französischen Pharmac. wird das Cyangold durch Präcipitation einer Chlorgoldlösung mit einer Lösung des reinen Cyankaliums dargestellt. Die Goldauflösung muß von aller Säure durch Abdampfen befreit und mit einer frisch bereiteten Lösung von Ätzkali, die man mit Blausäure übersättigt hat, mit der Vorsicht niedergeschlagen werden, daß eine geringe Menge Goldchlorid unzersetzt bleibt.

Das sorgfältig ausgewaschene und vollkommen getrockuete Cyangold stellt ein Pulver von schöner kanarienvogelgelber Farbe dar; es wird von der Luft und dem Licht nicht verändert. Es ist geruch- und geschmacklos, sowohl in heißem, als kaltem Wasser unlöslich, desgleichen auch im Alkohol und Äther. Säuren, selbst das Goldscheidewasser, äußern keine Wirkung auf das Cyangold; auflöslich ist dasselbe aber in Ätzammoniakflüssigkeit und in einem Überschuß von Cyankaliumlösung. Durch Pflanzenextracte und zuckrig-schleimige Flüssigkeiten erleidet das Cyangold keine Zersetzung. In hohen Hitzgraden zersetzt es sich in Cyan und metallisches Gold. Es enthält 25 PC. Cyan.

Ferrum hydrocyanicum. Cyaneisen. Eisencyanür. Formel: Cy_2Fe. 1. B. S. 65.

Ist in reinem freiem Zustande nicht darstellbar. Das nach den am angeführten Ort angegebenen Vorschriften dargestellte Präparat wurde zeither vor reines Cyaneisen gehalten. Das Cyaneisen zeichnet sich dadurch vorzüglich aus, daß es mit andern Cyanmetallen Doppelverbindungen eigenthümlicher Art bildet.

Eisencyanid ist in reinem Zustande unbekannt. Es bildet gleich dem Eisencyanür eine zahlreiche Klasse von Doppelsalzen.

Zincum hydrocyanicum. Cyanuretum zincicum. Cyanzink, blausaures Zink.

Darstellung und Eigenschaften sind S. 726. 2. B. beschrieben worden.

Man erkennt das Cyanzink an der Blausäureentwicklung bei seiner Auflösung in Salzsäure; wird diese Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak

Digitized by Google

in Überschuß versetzt, so fällt nachheriger Zusatz von Schwefelwasserstoff daraus reinweißes Schwefelzink.

Doppelverbindungen des Cyans mit Metallen.

Alle im Wasser unlöslichen Cyanmetalle (der schweren Metalle) verbinden sich mit löslichen Cyanmetallen (der Alkalimetalle) zu eigenthümlichen, meistens krystallisirbaren Doppelverbindungen (Doppelcyanüre), die den einfachen Cyanmetallen nicht unähnlich sind. Aus diesen Doppelverbindungen können durch Zusatz eines Metallsalzes andere unlösliche Doppelverbindungen gefällt werden.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum. Cyanuretum ferri et kalii. Kaliumeisencyanür. Cyaneisenkalium, Blutlaugensalz.

Formel: $2KCy_2 + FeCy_2$. 1. B. S. 61.

Wie im 1. B. S. 50 angegeben wurde, wird bei der Bereitung des Blutlaugensalzes das Kali beim Schmelzen mit Kohle und stickstoffhaltigen Materien durch die Kohle zu Kalium reduzirt, durch dessen Wirkung auf die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen Cyankalium als Hauptprodukt gebildet wird. Die glühend geflossene Masse enthält keine Spur Blutlaugensalz, da die Temperatur, bei welcher die Masse schmilzt, weit höher ist als die, bei welcher das Blutlaugensalz in Cyankalium und Kohleneisen verwandelt wird. Das der Masse zugesetzte Eisen findet sich nach der Schmelzung in Gestalt eines schwarzen Schlamms theils als feinzertheiltes Metall, theils als Kohleneisen. Wenn man die geschmolzene Masse mit 40 PC. Alkohol auslaugt, so löst dieser Cyankalium auf, und aus dem Rückstand läßt sich dann kein Blutlaugensalz ausziehen. Ebenso erhält man durch Auslaugen der geschmolzenen Masse mit kaltem Wasser kein Blutlaugensalz; wird sie aber bei Zutritt von Luft mit Wasser übergossen und einige Stunden gelinde erwärmt, so wird Sauerstoff aus der Luft mit großer Schnelligkeit absorbirt, und die gelbe Auflösung enthält reichlich Blutlaugensalz. Das Cyankalium löst nemlich bei Gegenwart von Luft und metallischem Eisen (welches letztere die geschmolzene Masse enthält) unter Bildung von Kali das metallische Eisen auf; das Kalium des Cyankaliums gibt also hierbei, indem es sich in Oxyd verwandelt, das mit ihm verbundene Cyan an das Eisen ab, wodurch dieses zu Eisencyanür und dadurch fähig wird, sich mit dem übrigen Cyankalium zu Blutlaugensalz zu verbinden. Kocht man die Cyankaliumlösung bei Abschluß der Luft mit metallischem Eisen, so löst sich letzteres unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf, und die Flüssigkeit enthält ebenfalls reichlich Blutlaugensalz. Hierbei wird Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff an Kalium tritt; das mit dem Kalium verbundene Cyan vereinigt sich mit dem Eisen. 3 At. Cyankalium lösen 1 At. Eisen auf; es entsteht 1 At. Blutlaugensalz und 1 At. Kali. Wird in eine Auflösung des Cyankaliums so lange Eisenvitriollösung gegossen, bis sich der entstehende rothgelbe Niederschlag wieder auflöst, so enthält die Auflösung Cyaneisenkalium und schwefelsaures Kali. 3 At. Cyankalium und 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul geben 1 At. Blutlaugensalz und 1 At. schwefelsaures Kali. Bei dieser Zersetzung tau-

Digitized by Google

schen Eisenoxydul und Cyankalium ihre Bestandtheile gegenseitig aus; ein Drittel des Kaliums tritt an die Stelle des Eisens in dem Eisenvitriol, und das Eisen nimmt seinen Platz ein. Am raschesten und schnellsten löst sich Schwefeleisen in Cyankalium auf, 1 At. Schwefeleisen wird von 3 At. Cyankalium vollständig aufgenommen, durch Austausch der Bestandtheile enthält jetzt die Flüssigkeit Blutlaugensalz und Schwefelkalium. Die rohe geschmolzene Masse, welche zur Darstellung des Blutlaugensalzes bestimmt ist, enthält eine große Menge freies Kali, welches mit Cyankalium (wenn dieses wegen Mangels an Eisen nicht gänzlich in Cyaneisenkalium verwandelt werden konnte) in Auflösung beim Sieden derselben eine Zersetzung des Cyankaliums in ameisensaures Kali und Ammoniak veranlaßt. Ebenso entsteht ein Verlust an Cyankalium, wenn, wie es bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes in Deutschland der Fall ist, das Schmelzen der thierischen Materie mit Kali in offenen Gefäßen geschieht; es verbrennt nämlich ein Theil des gebildeten Cyankaliums zu cyansaurem Kali, das beim Sieden der Auflösung ebenfalls zerlegt wird in Ammoniak und doppelt kohlensaures Kali.

Das in der Auflösung der rohen Masse (Blutlauge) enthaltene freie Cyankalium läßt sich aber auf mannigfaltige Weise in Blutlaugensalz überführen, d. h. seine Umsetzung verhindern, wenn vor dem Verdampfen das fehlende Eisen zugesetzt wird. Nach dem vor Angeführten kann man sich hierzu des metallischen Eisens oder des Schwefeleisens oder des Eisenvitriols bedienen.

Bei Anwendung der rohen Pottasche, welche stets 12 bis 16 PC. schwefelsaures Kali enthält, zur Fabrikation des Blutlaugensalzes, wird das schwefelsaure Kali durch den Überschuß der Kohle in Doppelt-Schwefelkalium und Kali zersetzt. Das Doppelt-Schwefelkalium, in Berührung mit dem zugesetzten Eisen oder mit den Wänden des Schmelzgefäßes, löst 1 At. metallisches Eisen auf, damit eine leicht schmelzbare Verbindung eingehend, die sich in der ganzen schmelzenden Masse zertheilt. Bei der Auflösung der letztern in Wasser dient nun dieses Schwefeleisen, wie oben erwähnt wurde, zur Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz. Das Blutlaugensalz wird durch Ätzkali und kohlensaures Kali in der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Schwefelkalium; letzteres bleibt vollständig in der Mutterlauge. Das Schwefelkalium gibt aber, wenn es in der schmelzenden Masse an Eisen fehlt, zur Entstehung von Schwefelcyankalium Veranlassung. Doppelt-Schwefelkalium kann nemlich mit Cyankalium, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nicht zusammengeschmolzen werden; es gibt Schwefel an das Cyankalium ab, was in Schwefelcyankalium übergeführt wird, während, wenn Eisen in hinreichender Menge vorhanden ist, der Schwefel von diesem in Beschlag genommen wird, und kein Schwefelcyankalium gebildet werden kann.

Das vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung des Blutlaugensalzes besteht in der Anwendung einer reinen, von allem schwefels. Kali freien Pottasche und der gehörigen Menge Eisenfeile. Auf gleiche Theile Pott-

Digitized by Google

asche und unverkohlte Thierkohle gehören 12—20 PC. Eisen (Liebig in den Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. S. 20).

Im Blutlaugensalz ist das Eisen mit der geringsten Menge Cyan verbunden, die es aufzunehmen vermag. Durch Behandlung des Blutlaugensalzes mit Chlor, auf die im 1. B. S. 69 angegebene Weise, geht es aber in diejenige Verbindung über, in welcher das Cyaneisen die größte Menge Cyan enthält, nemlich in Kaliumeisencyanid.

Die 1. B. S. 68 beschriebene Eisenblausäure betrachten Gay-Lussac und Liebig als eine Wasserstoffsäure von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radikal. Sie nennen dieses hypothetische Radikal Ferrocyan CFy (= Cy6Fe), die Säure Ferrocyanwasserstoffsäure = CFyH4 + Aq. Die Verbindungen des Radikals mit Metallen, welche den niedern Oxydationsstufen entsprechen, werden mit Ferrocyanüre, die andern mit Ferrocyanide bezeichnet. Das Blutlaugensalz ist dieser Ansicht entsprechend: Ferrocyankalium = CFy2K.

Eine ähnliche Umänderung, wie mit dem Kaliumeisencyanür, kann auch mit dem Kaliumeisencyanid stattfinden, wodurch man Wasserstoffeisencyanid (rothe Eisenblausäure, 1. B. S. 69) erhält. Liebig bezeichnet sie als eine Wasserstoffsäure, deren Radikal doppelt so viel Cyan und Eisen enthält, als das Ferrocyan, und in der Säure mit 3 At. Wasserstoff verbunden ist, welche in den Salzen durch eben so viele At. Metalle ersetzt sind. Das Radikal nennt derselbe Ferridcyan = 2CFy (Cy12Fe2), die Säure Ferridcyanwasserstoffsäure = 2CFy + 6H und das Kaliumeisencyanid erhält demnach den Namen Ferridcyankalium = 2CFy + 3K.

Ferrum hydrocyanicum. 2Cy6Fe2 + 3Fe Cy2. Berlinerblau. 1. B. S. 65.

Das Berlinerblau ist eine Verbindung des Eisencyanürs mit Eisencyanid, daher es auch den Namen Eisencyanürcyanid erhalten hat. Beide Cyanverbindungen vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Liebig bezeichnet das Berlinerblau mit dem Namen Ferrocyanid-Eisen = 3CFy + 2Fe2.

Das Berlinerblau wird von vorzüglich schöner Farbe erhalten, wenn eine Auflösung von Eisenvitriol mit Blutlaugensalz gefällt und der abgesetzte Niederschlag unter Zusatz von Salpetersäure so lange erhitzt wird, bis er eine tief dunkelblaue Farbe angenommen hat. Man wäscht ihn nun vollkommen aus, benützt aber das erste, viel freie Salpetersäure enthaltende, Waschwasser, um damit bei einer zweiten Niederschlagung das Blutlaugensalz zu lösen.

Das frisch bereitete ungetrocknete Berlinerblau löst sich in einer verdünnten Auflösung von Kleesäure zu einem schön blauen Syrup auf, der als blaue Schreibtinte benützt werden kann.

Digitized by Google

Zu S. 67 1. B. Verbindungen des Berlinerblaus mit Blutlaugensalz.

Der blaulich weiße Niederschlag, welcher erhalten wird, wenn man eine Eisenoxydullösung in eine Lösung von Blutlaugensalz gießt, ist eine Doppelverbindung von Blutlaugensalz mit Ferrocyaneisen, Ferrocyankaliumeisen $= 2\,CFy + {}^{K}_{3Fe}$. Durch Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure werden von 3 At. dieser Verbindung 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen oder oxydirt, es bleibt Berlinerblau. Wird der Niederschlag statt mit Chlor oder Salpetersäure mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, so löst dieses das Blutlaugensalz daraus auf und es bleibt basisches Berlinerblau $3\,CFy + 2\,{}^{Fe^2}_{Fe^2\,O^3}$ zurück. Zwei Atome Ferrocyankaliumeisen enthalten 1 At. Ferrocyankalium und 3 At. Ferrocyaneisen $3\,CFy + 6\,Fe$. Von den 6 At. Eisen verwandeln sich 2 At. durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff aus der Luft in Oxyd, das Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) löst sich auf und die blau gewordene Verbindung entspricht jetzt einer Verbindung von 1 At. Berlinerblau mit 1 At. Eisenoxyd. Bei Gegenwart einer starken Säure wird die Bildung des basischen Berlinerblaus verhindert, das Eisenoxyd verbindet sich mit der Säure, es bleibt Berlinerblau. — Das basische Berlinerblau löst sich in reinem Wasser vollkommen auf zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit, welche eingetrocknet eine blaue Masse gibt, die ihre Löslichkeit im Wasser behält. Es wird aus seiner Auflösung durch Salze gefällt, sind aber die Salze durch Waschen entfernt, so löst es sich wieder auf. So lange daher das Auswaschwasser des Ferrocyankaliumeisens noch Blutlaugensalz enthält, löst sich das entstandene basische Berlinerblau in Wasser nicht auf. Die Auflösung des letztern läßt sich mit Alkohol ohne Fällung vermischen.

Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Blutlaugensalz entsteht ein blauer Niederschlag, welcher, wenn das Eisensalz im Überschuß vorhanden ist, stets wechselnde Mengen von Blutlaugensalz enthält, welches letztere zwar durch anhaltendes Waschen mit Wasser nach und nach, aber nur schwierig ganz vollständig entfernt werden kann. Daher findet sich in dem käuflichen Berlinerblau stets ein Kaliumgehalt. Ist bei dieser Fällung nicht das Eisenoxydsalz, sondern das Blutlaugensalz im Überschuß, so ist der Niederschlag ebenfalls blau und ein Gemenge von Berlinerblau mit einer Verbindung von gleichen Atomen Berlinerblau mit Blutlaugensalz $2\,CFy + {}^{Fe^2}_{K}$; die letztere löst sich mit tief blauer Farbe in Wasser, die Auflösung läßt sich ohne Zersetzung zu einer dunkelblauen glänzenden Masse verdampfen. Durch Salze wird die Auflösung gefällt, nicht aber durch Alkohol; durch letztere Eigenschaft unterscheidet sie sich von dem löslichen basischen Berlinerblau.

Eine Verbindung von 1 At. Ferridcyan mit 3 At. Eisen $= 2\,CFy.3Fe$ kommt ebenfalls im Handel als Berlinerblau vor, sie ist aber etwas heller von Farbe. Sie wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von Eisen-

Digitized by Google

vitriol mit Ferridcyankalium, oder mit einer Mischung von Blutlaugensalz mit unterchlorigsaurem Natrum, welcher man eine gewisse Quantität Salzsäure zugesetzt hat. In dieser Sorte von Berlinerblau sind die 3 At. Kalium des Ferridcyankaliums vertreten durch 3 At. Eisen. Das sogenannte Turnbull's Blau, sich auszeichnend durch sein schönes Blau, ist diese Verbindung. Von Berlinerblau unterscheidet es sich noch dadurch, daß es beim Kochen mit Blutlaugensalz sich in Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium), was sich auflöst, und in eine unlösliche Verbindung von Eisencyanür (Ferrocyaneisen) mit Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) zerlegt.

Das Eisencyanürcyanid von Pelouze wird erhalten, wenn man in eine kochende Auflösung von Blutlaugensalz Chlorgas leitet; das sich hierbei ausscheidende grüne Pulver wird mit Salzsäure ausgekocht und dann ausgesüßt; es ist von grüner Farbe, wird bei 180° tief dunkelblau, indem es Wasser und Cyan verliert.

Nach Wackenroder (Archiv der Pharmac. XXIX. p. 47) kann das Berlinerblau überhaupt, welches auf irgend eine Weise mittelst des Blutlaugensalzes oder Kaliumeisencyanids dargestellt worden, immer nur als ein Zweifach-Doppelcyanür und in der Regel als ein gemischtes Cyanür des Eisens angesehen werden. Die Formel $3Cy_2Fe + 2Cy_6Fe_2$ für das aus Eisenoxydsalzen durch Blutlaugensalz gefällte Berlinerblau und die Formel $3Cy_2Fe + Fe_2Cy_6$ für das aus Eisenoxydulsalzen durch Kaliumeisencyanid niedergeschlagene Berlinerblau drücken keineswegs genau die Mischung dieser Cyanüre aus. Eben so wenig ist der Niederschlag aus Eisenvitriol und Blutlaugensalz genau FeCy2. Wenn dieser Niederschlag der Luft ausgesetzt und dann mit Salzsäure digerirt wird, so liefert er ein ausgezeichnet schönes Berlinerblau. Nimmt man an, daß $9FeCy_2$ durch Aufnahme von 3 O aus der Luft sich in Fe_2O_3 und $3FeCy_2 + 2Fe_2Cy_6$ verwandeln, so müßte die Salzsäure Eisenoxyd ausziehen. Dieses findet aber nicht statt, sondern das beigemengte Blutlaugensalz ist mehr als hinreichend, das entstehende Eisenchlorid wieder zu zersetzen. Ein Theil des Kaliumeisencyanürs bleibt aber dennoch immer mit dem fertigen Berlinerblau verbunden und kann durch Säure nicht daraus ausgezogen werden.

Acidum bromicum. Bromsäure. Formel: Br_2O_5. 1. B. S. 456.

Die Zersetzung des bromsauren Baryts durch verdünnte Schwefelsäure geschieht sehr langsam; sie kann durch Wärme nicht unterstützt werden und erfolgt, wenn auch das Barytsalz und die Schwefels. in richtigen Äquivalenten angewandt werden, doch nicht vollständig. Die Schwefels. muß aus der Flüssigkeit durch vorsichtig zugetropftes Barytwasser ausgefällt werden.

Rammelsberg (Pogg. Ann. LII, 79) hat eine Untersuchung über die Bromsäure und bromsaure Salze angestellt, auf die ich hier verweise.

Acidum caincae s. cahinicum. Caincasäure. Caincabitter.

Die Bereitung, so wie die Eigenschaften dieser Säure, sind im 1. B. S. 673 beschrieben worden. Geiger (Pharm. univers. S. 17) gibt zu

Digitized by Google

ihrer Darstellung folgende Vorschrift: Man nimmt eine beliebige Menge Caincawurzel, bereitet daraus ein konzentrirtes wässeriges Dekokt, dem man Bleieissig zusetzt, so lange als ein Niederschlag sich bildet; dieser Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, und so lange er noch feucht ist, mit der hinreichenden Menge von kochendem Alkohol behandelt; sodann wird, um das Blei niederzuschlagen, Schwefelsäure zugesetzt und abgedampft.

Acidum carbonicum. Kohlensäure. 1. B. S. 71. 2. B. S. 779.

Zu S. 72. Das kohlensaure Gas wird von dem Wasser nur mechanisch in dessen Zwischenräume aufgenommen, daher es auch von jedem festen Körper, der sich in dem Wasser auflöst und an die Stelle des Gases tritt, wieder ausgetrieben wird.

Verhalten des phosphorsauren Natrums gegen Kohlensäure.

Vermischt man ein mittelst eines künstlichen Drucks mit kohlensaurem Gas gesättigtes Wasser mit einer gleichfalls gesättigten Auflösung von phosphorsaurem Natrum, so hört die Entwicklung von Gas, die jenes kohlens. Wasser in hohem Grad zeigt, auf der Stelle auf. Die Auflösung des phosphors. Natrums kann auch unter übrigens gleichen Umständen, das 3 bis 4fache Quantum Kohlensäure mehr aufnehmen, als das Wasser. Diese Auflösung, selbst, wenn sie in einer unverschlossenen Flasche mehrere Tage gestanden hat, braust, mit einer starken Säure versetzt, noch lebhaft auf. Pagenstecher (B. Repert. XXII. S. 318) empfiehlt eine solche Auflösung, mit etwas Glaubersalz versetzt, als Purgiermittel.

Zu 1. B. S. 73 u. 2. B. S. 779.

Der Apparat, dessen sich Thillorier zur Verdichtung der Kohlensäure bedient, befindet sich abgebildet und beschrieben in B. Repertorium 23. B. S. 214. Obwohl mit diesem Apparat das Experiment mehrmals wiederholt wurde, und die getroffenen Vorsichtsmaßregeln, so wie die Dauerhaftigkeit des Apparats keine Gefahr befürchten ließen, ereignete sich doch bei einer Wiederholung des Experiments am 30. December 1840 in dem Laboratorium der Ecole de Pharmacie in Paris eine so fürchterliche Explosion, daß der Cylinder des Apparats in 2 Theile zersprang und beide Beine des Experimentators zerschmetterte.

Die feste Kohlensäure (1. B. S. 73. 2. B. S. 779) hat, frisch bereitet, das Ansehen von kohlensaurer Bittererde; drückt man sie stark zwischen den Fingern, so nimmt ihre Dichtigkeit um das Doppelte zu. Sie ist vollkommen weiß, von weicher und schwammiger Consistenz, ziemlich ähnlich dem schwach befeuchteten und geballten Schnee. Sie verdampft rasch, und immer kälter werdend, verlangsamt sich auch stufenweise ihre Verdampfung, so daß sie sich einige Zeit im festen Zustand erhalten kann. Die feste Säure ist leichter aufzubewahren, wenn sie zusammengedrückt und in Baumwolle eingehüllt ist. Zusatz von Äther, so daß die feste Säure das Ansehen von feuchtem Schnee erhält, vermehrt die Kälte. Mit Wasser

Digitized by Google

läßt sie sich nicht mengen. Drückt man ein Stück feste Kohlensäure auf die Haut eines lebenden Thiers, so hört die Zirkulation der Flüssigkeit auf, und es bildet sich ein blaulich weißer Fleck; nach 15 Sekunden erzeugt sich eine Blase, und nach 2 Minuten ist eine weiße Vertiefung mit aufgeworfenem Rand entstanden. Es läßt sich auf diese Weise Blasen- und Schorfbildung fast eben so schnell, aber weniger schmerzhaft für den Kranken, als mit Feuer hervorbringen.

Der Kohlenstoff läßt sich aus der Kohlensäure abscheiden, wenn man getrocknetes kohlensaures Gas durch eine an einer Glasröhre angeblasene Kugel leitet, worin sich ein Stück Kalium befindet, welches man mit einer Alkohollampe bis zur Entzündung erhitzt. Das Kalium verbrennt dann auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure lebhaft und mit rother Farbe unter Abscheidung der Kohle. Auch Phosphor scheidet beim Glühen mit kohlens. Natrum aus der Kohlensäure desselben Kohle aus.

Zu S. 74. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu den kohlensauren Salzen s. 2. B. S. 796.

Ammonium carbonicum. 1. B. S. 75 2. B. S. 780.

Die Kohlensäure bildet nach Rose (Poggend. Annal. XLVI S. 353) mit dem Ammoniak eine zahlreiche Reihe von Salzen; der Grund dieser Verbindungen in so mannigfaltigen Verhältnissen ist einerseits die geringe Verwandtschaft der Kohlensäure zum Ammoniak, anderseits die Neigung der verschiedenen Verbindungen, Doppelsalze mit einander zu bilden.

Bekannt waren zeither nur 1.) das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak; 2.) das anderthalb kohlensaure Ammoniak (das kohlensaure Salz der Officinen) und 3.) das zweifach kohlensaure Ammoniak. Diese Verbindungen sind im 1. B. S. 75 beschrieben worden.

Durch Rose sind nun außer diesen 3 Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak noch 9 anderweitige kohlens. Ammoniaksalze bekannt gemacht worden, die aber in pharmaceutischer Beziehung kein besonderes Interesse darbieten, und deren nähere Beschreibung daher hier übergangen ist.

Kali carbonicum. 1. B. S. 85. 2. B. S. 782.

Nach Artus (Journ. für prakt. Chemie XV. S. 125) soll das kohlensaure Kali kieselerdefrei erhalten werden, wenn man Pottasche mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers anrührt, das Gemisch 36 Stunden lang oft umrührt, filtrirt, darauf die Lauge mit 6 bis 8 Loth zerstoßener und frisch ausgeglühter Holzkohle auf jedes Pfund Pottasche vermischt und damit 24 Stunden lang in Berührung läßt. Die dann abfiltrirte und verdunstete Lauge zeigt sich frei von Kieselerde.

Landmann (Poggend. Annal. XLVI S. 65) benützt die Rückstände von schwefels. Kali, die in Scheidewasserfabriken abfallen, zur Darstellung des kohlens. Kalis. Das schwefels. Kali wird mit dem Drittel seines Gewichts an gepulverter Holzkohle durch Schmelzen in einem eiser-

Digitized by Google

nen Gefäß in Schwefelkalium verwandelt, dieses in rohem Holzessig aufgelöst, und mit diesem das Alkali übersättigt. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, bis zur Trockne verdunstet und durch Abschäumen von dem größten Theil des Theers befreit. Das essigsaure Kali wird dann mit Wasser und Blutkohle gekocht, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, und das jetzt nur noch gelb gefärbte Salz zur weitern Reinigung in einem eisernen Gefäß geschmolzen, wo bei vorsichtigem Schmelzen nicht die geringste Menge Essigsäure verloren geht, und man nach nochmaligem Auflösen und Abdampfen ein vollkommen weißes essigsaures Kali erhält. Das Salz wird hierauf in Alkohol aufgelöst, und in die Lösung kohlensaures Gas geleitet, wobei doppelt und einfach kohlens. Kali sich ausscheidet, während die Essigsäure in Alkohol gelöst bleibt. Der abfiltrirte und ausgepreßte Niederschlag braucht dann nur noch zur Zerstörung des Bicarbonats geglüht zu werden, um vollkommen reines Carbonat darzustellen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann der Alkohol durch Destillation über Kalkhydrat wieder erhalten, und der zurückbleibende essigsaure Kalk zur Bereitung von Essignaphtha benützt werden.

Ohne diesen Umweg wäre es doch am sichersten, wie Berzelius (Jahresb. 20. S. 124) bemerkt, die Essigsäure durch Glühen zu zerstören und aus dem Rückstand das Alkali mit Wasser auszuziehen.

Dulk (Archiv d. Pharm. XX. S. 72) hat reines kohlensaures Kali aus dem Weinstein auf folgende Weise dargestellt: der gereinigte Weinstein wird nach Stürnbergs Verfahren (s. 2. B. S. 828) durch Behandlung mit Salzsäure von allem Kalk befreit, dann nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser in einem mit Stärkmehl und Gummischleim ausgefütterten hessischen Schmelztiegel verkohlt. Den verkohlten Weinstein befeuchtet man mit Wasser und verwandelt das darin enthaltene kohlensaure Kali nach der von Wöhler angegebenen Methode dadurch, daß man den Weinstein in ein geeignetes Gefäß füllt und in dieses kohlensaures Gas hineinleitet, in zweifach kohlensaures Kali, oder man setzt denselben in einer Porcellanschale mehre Wochen hindurch der feuchten, atmosphärischen Luft in einem Keller aus, laugt hierauf die kohlige Masse mit dest. Wasser aus und dampft die Auflösung in einer Porcellanschale bis zur staubigen Trockne ein. Man löst das Salz wieder in Wasser, sondert die sich ausscheidende Kieselerde durch ein Filtrum ab und dampft abermals ab.

Eine Darstellungsmethode von reinem kohlens. Kali von Mayer (s. Poggend. Annal. XLVI, 651) beruht auf der Erfahrung, daß beim Behandeln der Pottasche mit wenig kaltem Wasser das schwefels. Kali ungelöst bleibt, während sich außer dem kohlens. Kali nur Chlorkalium und kiesels. Kali mit auflösen. Man übergießt 10 Pf. rohe Pottasche mit 6 Pf. Wasser, läßt die Mischung 24 Stunden unter öfterm Umrühren kühl stehen, nach welcher Zeit man die Flüssigkeit abfiltrirt, letztere ziemlich weit abdampft, die Krystallisation durch beständiges Umrühren fast bis zum Erkalten stört und die an Chlorkalium und kiesels. Kali reichere Lauge durch

Digitized by Google

einen Spitzbeutel oder Trichter abtropfen läßt, während der Inhalt des Spitzbeutels durch Decken mit einer concentrirten Auflösung von reinem kohlens. Kali noch mehr gereinigt werden kann. Man dampft dann das so behandelte kohlens. Kali bei nur gelindem Feuer ganz zur Trockne ab, löst es wieder in kaltem Wasser auf und wiederholt das Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit. Durch letztere Operation wird noch Kieselerde abgeschieden, die bei zu starker Erhitzung sich theilweise wieder in dem Kali auflöst und in das Präparat übergeht.

Chemisch reines kohlensaures Kali. Zu 1. B. S. 88.

Bereitung nach Duflos. (Theorie u. Praxis der pharm. Experimentalchemie 1831. S. 328). Krystallisirtes einfach-kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge dest. Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von unkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man läßt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft endlich zur Krystallisation. Das krystallisirte neutrale kleesaure Kali wird in 4 Th. dest. Wasser gelöst und zu dieser Lösung auf 12 Th. gelösten Salzes 8 Th. in der doppelten Menge heißen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man läßt die Mischung unter zuweiligem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene 2fach kleesaure Kali in einem Filter, läßt gut abtropfen, gießt das Filter aufs Neue mit kaltem destillirten Wasser voll, läßt abermals abtropfen und prüft zuletzt das Abtropfende mit Silber- und Barytlösung. Sollte noch eine Trübung stattfinden, so wiederholt man das Auswaschen mit dest. Wasser noch einmal. Man läßt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali durch allmähliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel.

Zu S. 89.

Ist dem kohlensauren Kali Ätzkali beigemengt, so bringt dasselbe in Silberauflösung einen graulichen Niederschlag hervor, während einfach kohlens. Kali daraus weißes kohlens. Silberoxyd ausscheidet. Auf Kupfer, Zink und Zinn hat die wässerige Lösung des kohlens. Kalis dieselbe Wirkung, wie die des ätzenden, wenn gleichzeitig die Luft mit einwirkt; eben so wird auch das Eisen vor dem Rost geschützt, wenn man es in schwache Pottaschenauflösung legt. Auf trockenem Wege in der Schmelzhitze löst das kohlens. Kali sehr viele Mineralsubstanzen, welche an sich auf nassem Wege darin unlöslich sind, auf; auch befördert es den Fluß vieler sonst sehr schwer schmelzbarer Körper. (S. 1. B. S. 159 schwarzer und weißer Fluß). Auszüge und Abkochungen von Vegetabilien werden dadurch dunkler gefärbt und erhalten einen eigenthümlichen widerlichen, laugenhaften Geruch; viele sonst in Wasser unlösliche, färbende, organische Substanzen werden dadurch in Wasser löslich gemacht. Die ehemals in den Apotheken vorhandenen wesentlichen Pflanzensalze z. B. Sal absynthii, Cardui benedicti etc. waren weiter nichts als Gemenge aus schwefelsaurem und salz-

Digitized by Google

saurem Kali mit einem geringen Gehalt an kohlens. Kali in variirenden Verhältnissen.

Öfters kommt die Pottasche mit calcinirter Soda vermengt vor, die dann in das gereinigte kohlens. Kali mit übergeht. Letzteres wird in diesem Fall an der Luft nicht vollständig zerfließen, sondern das kohlens. Natrum bleibt in der Flüssigkeit unaufgelöst liegen. Auch läßt sich die Beimischung der Soda erkennen, wenn man das Kalisalz mit wenig Wasser erhitzt, Alkohol zusetzt und diesen anzündet. Die Flamme, welche bei dem Kalisalz violett erscheint, ist dann nicht zu bemerken.

Frémy (s. pharm. C. B. 1843. S. 143) hat gefunden, daß die Antimonsäure mit Alkalien außer der bekannten Reihe von Salzen noch 2 andere mit 1½ und 2 At. Basis bildet. Die alkalischen Salze dieser letztern Reihen krystallisiren gut, und das Natrumsalz ist in dem Grade schwerlöslich, daß man sich der Auflösung des Kalisalzes (dargestellt durch Zusammenschmelzen der Antimons. mit Kaliüberschuß) bedienen kann, um noch bei großer Verdünnung Natrum nachzuweisen. Der Niederschlag bildet sich wenigstens nach kurzer Zeit allemal. In viel kohlens. Kali ist das antimons. Natrum etwas löslich; doch kann man 1 PC. Natrum in der Pottasche noch nachweisen.

Anderthalb kohlensaures Kali. Zusatz zu S. 93. 1. B. und S. 784. 2. B.

Zeller (Jahrb. d. Ph. 2. B. S. 232) sah dieses Salz bei gelinder Winter-Temperatur aus einer aus 1 Th. Pottasche und ¾ Wasser bereiteten Lösung, nachdem sie ferner bis zu einem spec. Gew. von 1,51—1,52 concentrirt worden, in einer Quantität heraus krystallisiren, die ungefähr $\frac{1}{15}$ der angewandten Pottasche betrug. Überhaupt enthält die rohe, calcinirte Pottasche fast stets so viel an diesem Salz, daß es daraus ohne viele Mühe und Zeitverlust abgeschieden werden kann.

Kali bicarbonicum. Zu S. 784. 2. B.

Herberger, welcher die von Wöhler angegebene Bereitung des doppelt kohlens. Kalis bestätigte, fand jedoch, daß das erforderliche Auslaugen nicht nur Zeitverlust verursacht, sondern daß auch im Verfolge des Abdampfens eine wohl zu berücksichtigende partielle Rückbildung des Bicarbonats in anderthalb kohlensaures Salz entsteht. Übrigens wird die Absorption der Kohlensäure auch schon dadurch einigermassen gefördert, daß man einfach kohlensaures Kali, mit Kohlenpulver möglichst innig zusammengerieben, dem Gasstrom aussetzt.

Natrum carbonicum. 1. B. S. 93. 2. B. S. 785.

Zur Prüfung des kohlens. Natrums. 1. B. S. 96.

Man hat dieses Salz auch mit nicht unbedeutenden Mengen kohlensaurer Bittererde und Kalkerde verunreinigt gefunden (B. Repertor. d. Ph. 7. B. S. 373), so daß das davon bereitete essigsaure Salz wegen der beigemengten essigsauren Bittererde sich zerfließlich zeigte, obgleich das kohlensaure Salz in Wasser vollkommen auflöslich war, was sich dadurch

Digitized by Google

erklärt, daß die genannten kohlensauren Erden mit dem kohlensauren Natrum auflösliche Doppelsalze geben, wodurch dann auch bei dem Umkrystallisiren eines solchen kohlensauren Natrums verschiedene Krystallisationen erhalten werden.

Anderthalb kohlensaures Natrum. 1. B. S. 99. 2. B. S. 786.

Herrmann (J. für prakt. Chem. XXVI. S. 312) hat die Bedingungen aufgefunden, unter denen sich anderthalb kohlensaures Natrum bildet. Es erzeugt sich nemlich nicht durch Krystallisation aus wässerigen Auflösungen, indem es hierbei in doppelt- und einfach-kohlensaures Natrum zerfällt, die abgesondert krystallisiren. Dagegen erzeugt es sich sehr leicht durch Efflorenz oder Auswitterung. Wenn man daher concentrirte Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natrum rasch einkocht und daher verhindert, daß das zweite Atom Kohlensäure gänzlich entweiche, wenn man gleiche Atome doppelt- und krystallisirtes einfach-kohlensaures Natrum in dem Krystallwasser des letztern zusammenschmilzt und die Masse eintrocknet, wenn man endlich doppelt-kohlensaures Natrum erhitzt, ohne daß die Temperatur 200 C. übersteigt, so bekommt man Salzmassen, die größtentheils aus anderthalb-kohlensaurem Natrum bestehen. Um diese Salzmassen in krystallisirtes Salz umzuwandeln, wird blos erfordert, dieselben einige Tage lang der Einwirkung von feuchter Luft, am besten in Kellern, auszusetzen. Nach einigen Wochen haben sie unter Aufnahme von Wasser eine vollständig krystallinische Beschaffenheit angenommen, und namentlich sind ihre Druserräume mit unzähligen glänzenden Krystallgruppen bedeckt, die ganz aus reinem krystallisirten anderthalb-kohlensaurem Natrum bestehen.

Beim Glühen über der Spirituslampe hinterläßt das anderthalb-kohlensaure Natrum ebenso, wie die Bicarbonate von Kali und Natrum, ½ kohlensaures Salz. Das anderthalb-kohlensaure Natrum theilt daher mit jenen Bicarbonaten die Sonderbarkeit, daß es beim Kochen seiner Lösungen die überschüssige Kohlensäure vollständiger fahren läßt, als es durch Glühen des trocknen Salzes geschieht.

Natrum carbonicum acidulum. 1. B. S. 97. 2. B. S. 786.

Das von Wöhler angegebene Verfahren zur Darstellung des doppeltkohlens. Kalis (s. oben) hat auch Artus (Allg. Zeitschr. Heft p. 33) zur Bereitung des sauren kohlens. Natrums empfohlen. Man leitet in ein angefeuchtetes Gemenge von zerfallenem einfach-kohlens. Natrum und Kohlenpulver 24 Stunden lang kohlens. Gas, zerreibt dann die Masse, der gleichförmigen Vertheilung halber, leitet aufs neue kohlens. Gas in das Gemeng und wiederholt dieses Verfahren noch einmal. Die Masse wird dann mit heißem Wasser übergegossen, die Auflösung noch heiß filtrirt und der Krystallisation überlassen.

Ferrum carbonicum. 1. B. S. 105. 2. B. S. 786.

Brandes (Arch. d. Ph. XXV. S. 66) empfiehlt das kohlensaure Eisenoxydul in einer Verbindung mit Honig darzustellen. Nach seiner Vorschrift werden 500 Th. reiner Eisenvitriol in 550 Th. heißem dest. Wasser

Digitized by Google

aufgelöst, 8 Th. Eisenfeile zugesetzt, und nach einigem Umschütteln die Auflösung in eine Flasche filtrirt, in der sich eine Mischung von 375 Th. Alkohol von 75 PC. und 8 Th. Schwefelsäure befindet. Das schwefelsaure Eisenoxydul scheidet sich als ein weißes Krystallmehl aus, welches auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wird. 4 Unzen von diesem Pulver werden in einer Flasche mit 20 Unzen ausgekochtem destill. Wasser, dem 1 Unze weißer Honig zugesetzt ist, übergossen, hierauf eine Auflösung von 5 Unzen reinem krystall. kohlens. Natrum in 20 Unzen gekochtem dest. Wasser, dem ebenfalls 1 Unze Honig beigemischt worden, hinzugegossen, die Flasche verkorkt und umgeschüttelt. Sollte die Flasche nicht ganz voll geworden seyn, so füllt man sie mit heißem dest. Wasser an. Hat der fast völlig weiße Niederschlag eine feste dichte Lage gebildet, so nimmt man die überstehende klare Flüssigkeit mit einem Heber so weit ab, daß der Niederschlag noch mit einer Schicht Flüssigkeit überdeckt bleibt, füllt die Flasche wieder mit gekochtem, mit Honig versetzten dest. Wasser an, verfährt wie vor und wiederholt dieses Auswaschen noch einigemal. Zuletzt spült man den Niederschlag mit wenig heißem Wasser in einen kleinen leinenen, mit Honig imprägnirten Beutel und legt diesen zwischen zwei große Schwämme (Pferdschwämme), worin das Wasser schnell einzieht, drückt diese aus, legt den Beutel wieder dazwischen und verfährt auf diese Weise, bis die Schwämme auch bei stärkerem Druck und Pressen kein Wasser mehr ausziehen. Man läßt hierauf 2 Unzen Honig zur Entfernung des größten Theils Wassers abdampfen, vermischt damit das auf erwähnte Weise getrocknete kohlens. Eisenoxydul, setzt noch ½ Unze Althenwurzelpulver zu, bringt das Ganze zu einer Pillenmasse, die man in dünne Stangen ausrollt, diese in mäßiger Wärme trocknet und dann in festschließenden Gläsern aufbewahrt. Schmidt (Annal. d. Pharm. XXXVI. S. 96) hat einen eignen Trockenapparat Behufs der Darstellung von kohlens. Eisenoxydul (auch andern Eisenoxydulpräparaten) construirt und seine Bereitungsweise des kohlensauren Eisenoxyduls beschrieben.

Nach Duflos (Theorie u. Praxis d. pharm. Experimentalchemie) liefern alle zeither angegebenen Methoden kein Präparat, welches als kohlensaures Eisenoxydul angesehen werden kann. Entwickelt auch das Präparat beim Übergießen mit einer Säure reichlich Kohlensäure, so rührt diese nur von noch anhängendem in Übermaß angewandten alkalischen Fällungsmittel her.

Wegen dieser Schwierigkeit, ein kohlensaures Eisenoxydul darzustellen, wird jetzt sehr häufig von den Ärzten die zweckmäßige Methode befolgt, das Präparat im Augenblick des Verbrauchs zu bereiten, indem gepulvertes schwefelsaures Eisenoxydul und zu Pulver zerfallenes kohlens. Natrum, jedes als besonderes Pulver, beim Gebrauch mit Wasser zusammengemischt werden, wodurch unschädliches schwefelsaures Natrum und wirksames kohlensaures Eisenoxydul gebildet werden.

Digitized by Google

Hydrargyrum carbonicum. Kohlensaures Queckſilber. 1. B. S. 826.

Kohlenſaures Queckſilberoxydul iſt von weißgrauer Farbe, wird aber, an der Luft liegend, ſchwarz, indem die Kohlenſäure mehr oder minder ſchnell entweicht.

Manganesium carbonicum. Kohlenſaures Manganoxydul.

Man löſt ſchwefelſaures Manganoxydul (ſ. deſſen Darſtellung 2. B. S. 59) in einer hinreichenden Menge Waſſer, präcipitirt mit kohlenſaurem Natrum und wäſcht das gefällte kohlenſaure Manganoxydul ſorgfältig aus. Das Salz muß in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt werden. An der Luft wird es ſchwarz oder braun; es löſt ſich nur unbedeutend im Waſſer, in wäſſeriger Kohlenſäure in etwas größerer Menge.

Plumbum carbonicum. 1. B. S. 106. 2. B. S. 787.

Zur Theorie der Bleiweißfabrikation.

Man unterſcheidet im Handel 2 Sorten Bleiweiß, nemlich das holländiſche und das franzöſiſche. Beide ſind ihrem Hauptbeſtandtheile nach neutrales kohlenſaures Bleioxyd, enthalten aber auch einen gewiſſen Antheil Bleioxydhydrat. Das holländiſche iſt jedoch dichter und deckt beſſer, als das franzöſiſche, welches eine mehr kryſtalliniſche Beſchaffenheit hat. Dieſes Unterſchiedes wegen iſt erſteres amorphes, und letzteres kryſtalliniſches Bleiweiß genannt worden.

Die Eſſigdämpfe allein ſind nicht im Stande, das metalliſche Blei in Bleiweiß zu verwandeln; eben ſo wenig erfolgt dieſe Umwandlung des Bleis, wenn es mit Eſſig angefeuchtet einer Temperatur von 30—40° in einer kohlenſäurehaltigen Atmoſphäre ausgeſetzt wird; verſtattet man aber der atmoſphäriſchen Luft dabei Zugang, ſo überzieht ſich das Blei mit Bleiweiß. Die Eſſigſäure wirkt bei der Bleiweißbildung nur vermittelnd; der Sauerſtoff der Luft bedingt allein die Oxydation des Bleis. Bei der holländiſchen Fabrikation des Bleiweißes ſtammt die Kohlenſäure aus den gährenden und faulen Stoffen des Pferdmiſtes und den Zuſätzen des Eſſigs ab; auch ſind die Töpfe (Loogen) nicht ſo hermetiſch verſchloſſen, daß der Zutritt der atmoſphäriſchen Luft gänzlich ausgeſchloſſen iſt. Bei der Methode, das Bleiweiß in geheizten Räumen zu erzeugen, iſt man durchaus genöthigt, einen mit gährenden und zuletzt faulenden Stoffen verſetzten Eſſig anzuwenden, ſo daß aus den Beimiſchungen Kohlenſäure entſtehen kann. Gleichzeitig mit dem Bleiweiß bildet ſich zugleich baſiſch-eſſigſaures Bleioxyd, welches ſich von dem Metall abhebt, wodurch die Berührung des letztern mit der Luft und den Eſſigdämpfen erneuert wird. Das baſiſch eſſigſaure Bleiſalz wird aber durch die vorhandene Kohlenſäure in Bleiweiß und neutrales eſſigſaures Blei zerlegt. Findet ſich letzteres Salz nicht vor, ſo iſt der Bleizucker durch Einfluß der Wärme und der Kohlenſäure in kohlenſaures Blei zerſetzt worden. Dieß erfolgt aber nur in einer mit Waſſerdunſt vollſtändig geſättigten Atmoſphäre; denn ſobald dieſe nicht vorhanden iſt, findet keine Kohlenſäure-Aufnahme ſtatt, obgleich der Bleizucker Eſſigſäure

Digitized by Google

verloren hat. Selbst trockner Bleizucker erfordert zur Veränderung diese Bedingung. Der Feuchtigkeitszustand der die Bleiplatten umgebenden Atmosphäre ist daher von großem Einfluß auf den Proceß der Bleiweißbildung. Daher die Menge von Bleizucker in dem in Mistbädern erzeugten Bleiweiß weit geringer ist, als in dem der Fabriken, welche das Blei in Essig enthaltenden Kisten in geheizten Räumen zersetzen, wo die Kohlensäure und Wasserdampfentwicklung mit der der Essigsäure aufhört, wenn der Inhalt der Kisten trocken geworden ist, während in den Mistbädern Kohlensäure und Wasserdampf fortwährend thätig sind, also die Zersetzung des Bleizuckers nicht unterbrochen wird.

Die Bleiweißbildung bei Anwendung von Essigdämpfen ist von 3 Processen abhängig: 1.) von der Bildung eines basisch essigsauren Bleisalzes; 2.) von der Zersetzung dieses basischen Bleisalzes durch Kohlensäure und Bildung neutralen essigsauren Bleis, und 3.) von der Zersetzung des letztern durch Kohlensäure mit Wasserdämpfen, indem Essigsäure entweicht, und sich ebenfalls Bleiweiß bildet.

Das nach französischer Weise durch Fällung des Bleiessigs mit Kohlensäure dargestellte Bleiweiß ist, wie schon oben erwähnt worden, gleich dem holländischen eine Verbindung von Carbonat mit Hydrat. Basisch kohlensaures Bleioxyd bildet sich jedesmal, wenn man die Fällung mit Kohlensäure aus Bleiessig nicht vollständig ausführt, neutrales kohlensaures Blei aber dann, wenn so lange Kohlensäure in die Auflösung strömt, bis sie sauer ist, und überhaupt durch Kohlensäure nichts mehr ausgefällt werden kann.

Eine constante Verbindung aus 2 At. kohlens. Bleioxyd mit 1 At. Bleioxydhydrat besteht; sie bildet sich in allen Fällen, wo sich ohne Mitwirkung von Essigsäure kohlensaures Salz bilden kann; ferner fällt diese Verbindung stets nieder aus basisch essigs. Blei, das Fällungsmittel sei Kohlensäure oder neutrales kohlens. Alkali. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser läßt sich aus sehr fein zertheiltem Bleiweiß jede Spur von essigs. Salz entfernen. In den rohen Bleiweißsorten ist nur neutrales, nicht aber ½ essigsaures Blei enthalten. Das französische Bleiweiß ist sehr schön weiß und zart, erhärtet aber nie so fest, wie das amorphe. Ein Anstrich mit diesem gefällten Bleiweiß ist durchscheinender und dünner, als ein solcher mit holländischem Bleiweiß, so daß ein, auch zwei Anstriche mehr mit ersterm gemacht werden müssen, um einen Grund so vollständig zu decken, wie dieß bei gleichen Umständen mit dem letztern der Fall ist. (Verglichen mit Seite 787 2. B.).

Acidum chinicum. Chinasäure, $C_{14}H_{16}O_8 = \overline{Ch}$. 4 basische Säure.

Darstellung s. 1. B. S. 509.

Die Chinasäure findet sich auch in dem Splinte der Tannen, und dürfte wahrscheinlich überhaupt in dem Splinte der meisten Bäume vorkommen. Die krystallisirte Säure hat ein schiefes rhomboidisches Prisma

zur Grundform. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen nach der Weinsäure sehr ähnlich. Sie verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewicht, erst bei 155 gehen 5 PC. Wasser weg und bei 240° wird die Säure noch nicht zersetzt. Die Chinasäure schützt, wie alle nicht flüchtigen organischen Säuren, Eisenoxydsalze vor der Fällung durch Alkalien. Von Vitriolöl wird sie beim Digeriren damit intensiv grasgrün, zuletzt schwarz gefärbt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Kleesäure. Die Chinasäure ist leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, wenig in starkem Alkohol. Kalter Äther löst die Säure fast gar nicht auf. Wird sie mit Braunstein erhitzt, so liefert sie Wasser, Ameisensäure und ein gelbes krystallinisches Sublimat, Chinoyl, C3H2O. Die Brenzchinasäure ist nicht näher untersucht worden.

Die Chinasäure bildet Salze mit 1, 2 und 3 At. firer Basis, worin 3, 2 und 1 At. Wasser enthalten sind, und Salze mit 4 At. firer Basis. Die Salze mit 1 At. firer Basis sind als die neutralen, die übrigen als basische Salze anzusehen. Die chinasauren Salze sind meist im Wasser löslich, öfters auch in verdünntem Alkohol. Sie verkohlen, häufig nach vorangegangenem Schmelzen und Aufblähen, unter Verbreiten eines dem des verkohlenden Weinsteins ähnlichen Geruchs. In der trocknen Destillation geben sie brenzliches Öl, Ameisensäure, Wasser und das vorerwähnte Chinoyl, welches in größerer Menge durch gelindes Erhitzen von Chinasäure oder irgend eines chinasauren Salzes mit 4 Th. Braunstein und 1 Th., mit dem halben Gewicht Wassers verdünntem Vitriolöl in einer Retorte erhalten wird.

Das Chinoyl ist goldgelb, glänzend, schwerer als Wasser, sublimirbar, bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzend und sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen verflüchtigend. Es ist im Wasser schwer löslich, im Alkohol und Äther leicht löslich; die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Chlor zersetzt das Chinoyl unter Bildung von Salzsäure und einer neuen chlorhaltigen Verbindung, dem Chlorchinoyl.

Acidum chloricum. Chlorsäure Cl2O5 (1. B. S. 519).

Acidum cinnamomicum. Cinnamylsäure. Zimmtsäure. 2. B. S. 199. Formel C18H14O5 + Aq.

Die Zimmtsäure ist enthalten im Peru- und Tolu-Balsam und im flüssigen Storax. Entsteht leicht aus dem Zimmtöl. Sie wird dargestellt, wenn man die Krystalle, welche sich in altem Zimmtöl absetzen, in kochendem Wasser löst, und die heiße Lösung schnell filtrirt. Während des Erkaltens krystallisirt die Säure. Oder man löst Perubalsamöl in Tinct. kalin. auf, erwärmt gelinde, dampft alsdann die Flüssigkeit zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von zimmtsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Überschuß zu, wo die Zimmtsäure nach dem Erkalten

Digitized by Google

krystallisirt; man reinigt sie durch wiederholte Krystallisation. Die Zimmtsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, auch in großen prismatischen Blättern, ist geruchlos, von schwachem, aromatischem, kratzendem Geschmack, luftbeständig, ziemlich hart, leicht zu Pulver zu zerreiben. Sie ist sehr wenig in kaltem und heißem Wasser auflöslich, dagegen leicht auflöslich im Alkohol und Äther. Die heißgesättigte wässerige Auflösung reagirt stark sauer. Sie schmilzt bei 127 zu einer wasserklaren Flüssigkeit, kocht bei 290, dabei in Gestalt eines schweren Öls überdestillirend, was im Retortenhals zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt; mit Salpetersäure erhitzt, bildet sie Benzoylwasserstoff, Benzoesäure und Nitrobenzinsäure; mit Schwefels. und chroms. Kali reinen Benzoylwasserstoff; mit Kalküberschuß destillirt das Cinnamol oder Cinnamomin, ein farbloses Öl, von Steinölgeruch.

Die Zimmtsäure ist eine 1basische Säure. Sie bildet vorzüglich neutrale, jedoch auch einige basische und saure Salze. Die Zimmtsäure und ihre Salze haben große Ähnlichkeit mit der Benzoesäure. Als Unterscheidungszeichen der zimmtsauren Salze von benzoesauren Salzen gibt Herzog (Archiv d. Pharm. XX. S. 159) an, daß Manganoxydulsalze in der Auflösung von zimmtsauren Alkalien einen weißen Niederschlag hervorbringen, der nach einiger Zeit gelb und krystallinisch wird, während dagegen die benzoesauren Alkalien dadurch nicht gefällt werden.

Die Zimmtsäure wird als die Sauerstoffverbindung eines eigenthümlichen Radikals, des Cinnamyls, angesehen, daher auch ihr Name Cinnamylsäure.

Acidum citricum 1. B. S. 111. 2. B. S. 790.

Dreibasische Säure. Formel der wasserfreien Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} = \dot{C}i$. Formel der gewöhnlichen krystallisirten Säure $C_{12}H_{10}O_{11} + 5Aq$.

Die Säure, welche aus einer nicht über 50° erhitzten wässerigen Lösung krystallisirt, enthält 5 At. Wasser. Es ist dieselbe Säure, welche im Handel vorkommt. Die Krystalle sind farblose, durchsichtige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen; wird aber die Krystallisation gestört, so bildet die Säure eine faserige, strahlige Krystallmasse. Die Krystalle werden bei Luftzutritt abwechselnd feucht und trocken, verlieren dadurch allmählich ihren Glanz und erlangen ein mattes Ansehen. Unter der Luftpumpe getrocknet, bleiben sie bei 30—40 unverändert, klar und durchsichtig, sind hart und spröde, zerrieben ein schneeweißes Pulver, das, aus der Luft Wasser anziehend, in dünnen Lagen zerfließt. Die Citronensäure ist auch im Alkohol und Äther leicht auflöslich. Bei 100° verliert sie 2 At. Wasser. Dieselbe Säure mit 3 At. Wasser krystallisirt auch aus ihrer Auflösung in siedendem Wasser, wenn die Auflösung so lange in der Siedhitze abgedampft wird, bis sich eine Salzhaut bildet, und die Auflösung der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt bleibt. Berzelius nimmt in diesen Krystallen 4 At. Wasser an, dieser Überschuß an Wasser ist aber nur hygroskopisches Wasser, welches schon in trockner Luft entweicht.

Digitized by Google

Die vollkommen getrocknete Säure schmilzt erst bei 150—155 vollständig, dabei aber schon eine theilweise Zersetzung erleidend. In der trocknen Destillation gibt sie die S. 113. 1. B. erwähnten Produkte, unter denen sich auch Aceton und ein ölartiges saures Produkt, welches in der wässerigen Flüssigkeit zu Boden sinkt, befindet. Sie hinterläßt bei rascher Destillation nur eine Spur von glänzender Kohle im Rückstande; bei langsamer Destillation aber bleibt gegen Ende derselben eine rothbraune, durchsichtige, pechartige Masse, der Aloe im Ansehen ähnlich, zurück, die sich zuletzt in eine voluminöse Kohle verwandelt. Wird die im Schmelzen befindliche Zitronensäure nur bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, so verwandelt sie sich unter Entwicklung von Wasser in eine neue Säure, die ganz identisch ist mit der in Aconitum napellus vorkommenden Säure und als Brenzzitronensäure angesehen werden muß. Aus dieser Säure, welche nicht flüchtig ist, erzeugen sich dann bei gesteigerter Hitze die übrigen Destillationsprodukte. In dem ölartigen sauren Liquidum ist eine andere Brenzsäure (die Aconitbrenzsäure), Citricicsäure, enthalten, die zu einer krystallinischen Masse gesteht, in welcher aber die Elemente nur wenig fest gebunden sind, daher sie durch Einfluß der Wärme in eine von ihr verschiedene, aber mit ihr isomere, Säure verwandelt wird.

Zu S. 114. Die Zitronensäure bildet mit den Basen neutrale und basische Salze. Die neutralen enthalten 1 At. Wasser, was sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. Die basischen zitronensauren Salze enthalten entweder 4 At. Basis und kein Wasser, oder sie sind aus 4 At. Basis und 1 At. Wasser zusammengesetzt. Die zitronens. alkalischen Salze sind leicht löslich im Wasser; die übrigen im Wasser schwerlöslichen oder darin unlöslichen Salze lösen sich meistens in Zitronensäure und Essigsäure, sämmtlich in Salpetersäure. In verdünnter wässeriger Lösung zersetzen sie sich leicht unter Schimmelbildung und Erzeugung kohlensaurer Salze.

Zu S. 114. Der Zitronensaft hält sich nach Jonas (Archiv. d. Pharm. XXXI. S. 115) unverändert, wenn man ihn bis 80° erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten mit 2—4 Drachmen conc. Essigs per Pfund versetzt. Der Verfasser erklärt dieß dadurch, daß das Kasein des Saftes in der Essigsäure gelöst und dadurch als Ferment unschädlich gemacht werde.

Kali citricum. 1. B. S. 115.

Im reinen Zustande wird dieses Salz nach der badisch. Pharmacop. erhalten, wenn man reines kohlensaures Kali in 6 Th. Wasser auflöst, die heiße Auflösung mit Zitronensäure sättigt, die neutrale Salzlauge einige Stunden stehen läßt, hierauf filtrirt und bei gelindem Feuer zur Trockne verdunstet. Das weiße Salz muß in einem trocknen, wohlverschlossenen Glas, damit es aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann, aufbewahrt werden.

Digitized by Google

Acidum formicium. Ameisensäure. 1. B. S. 116. 2. B. S. 791.

Darstellung der Ameisensäure.

Gerhardt (Journ. für prakt. Chemie. 27. B. S. 450) stellt die Ameisens. durch trockne Destillation der Oxalsäure dar. Oxalsäure wird mit sehr feinem Sand gemengt und das Gemenge der Destillation in einer gläsernen Retorte unterworfen. Das Produkt, welches sehr concentrirt ist, braucht nur ein einziges mal umdestillirt zu werden, um es von ein wenig Oxals. zu befreien. Die sich während der Operation entwickelnden Gase bestehen in Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Zu S. 119. 1. B. u. S. 792. 2. B. Eigenschaften der Ameisensäure.

Die Ameisensäure verflüchtigt sich, wie oben erwähnt worden, in der Wärme ohne alle Zersetzung; beim Durchströmen durch glühende Röhren wird sie aber in brennbare Gase zerlegt. Das krystallisirbare Hydrat zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die verdünnte Säure erleidet keine freiwillige Zersetzung.

Die Ameisensäure ist in der Flüchtigkeit und mehreren andern Eigenschaften der Essigsäure ähnlich, geht ihr aber in der Verwandtschaft zu den Basen vor. Von der Essigsäure unterscheidet sie sich hauptsächlich darin, daß sie mit dem Bleioxyd ein im Wasser schwerlösliches und im Alkohol unlösliches Salz bildet, während das essigsaure Blei leicht im Wasser und auch im Alkohol löslich ist. So ist auch die ameisensaure Bittererde erst in 13 Th. kaltem Wasser löslich, im Alkohol aber unlöslich, dagegen die essigsaure Bittererde ein im Wasser und Alkohol leicht lösliches, sehr schwierig krystallisirbares Salz darstellt. Ferner ist das S. 119. 1. B. erwähnte Verhalten der Ameisensäure zu den Oxyden und Salzen der edlen Metalle sehr von dem der Essigsäure verschieden.

Wenn der Holzgeist (Methyloxydhydrat) (s. 2. B. S. 278) mit Platinschwarz in einer Glocke, zu welcher die Luft ungehinderten Zutritt hat, in Berührung steht, so verwandelt er sich in Ameisensäurehydrat, ähnlich, wie sich der Alkohol unter gleichen Umständen in Essigsäure umwandelt. Der Holzgeist wird durch die Formel $C_2H_6O + Aq$ ausgedrückt. Der Sauerstoff, den das Platin in seinen Poren condensirt enthält, tritt an den Wasserstoff des Methyloxyds, und der hinweggenommene Wasserstoff findet sich durch 2 At. Sauerstoff ersetzt, so daß das Resultat dieses Oxydationsprocesses die Ameisensäure $C_2H_2O_3 + Aq$ ist. Man kann daher annehmen, daß die Ameisensäure die Sauerstoffverbindung eines aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals ist, dem man den Namen Formyl gegeben hat. Die Ameisensäure wird demnach den Namen Formylsäure erhalten.

Ammoniacum formicicum. Ameisensaures Ammoniak. Formel: FoO_3, AdH_4O.

Dieses Salz wird durch Sättigung von Ameisensäure mit Ätzammoniak oder kohlens. Ammoniak und Verdunsten der neutralen Lauge zum

Digitized by Google

Krystallisationspunkt bereitet. Es krystallisirt in rechtwinkeligen, vierseitigen, mit 4 Flächen zugespitzten Säulen, ist sehr leicht im Wasser löslich und zerfließt an der Luft. Der Geschmack des Salzes ist frisch, stechend; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Durch eine glühende Röhre getrieben, zerfällt es in Blausäure und Wasser. Es wird als Arzneimittel angewendet.

Acidum gallicum. 1. B. S. 120. 2. B. S. 794.

Formel der krystallisirten Säure: $C_7H_2O_3 + 3\,Aq = \bar{G} + 3\,Aq.$

„ „ bei 100° getrockneten Säure: $C_7H_2O_3 + 2\,Aq.$

Darstellung der Gallusäure nach Liebig.

Eine Auflösung von reiner Gerbsäure (Gerbstoff) oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepreßt und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Th. auf 2 Th. Wasser) getragen, so lange er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, läßt man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Krystalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch neue Krystallisationen, löst die schwarzgefärbten Krystalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsaures Bleioxyd und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffsäure. Das gebildete Schwefelblei vertritt in diesem Fall die Kohle als Entfärbungsmittel.

Eigenschaften der Gallusäure. Zu S. 122.

Die Grundform der Gallusäure ist ein gerades rhombisches Prisma. Sie krystallisirt in weißen, öfters noch schwach gelblichen, seidenglänzenden, feinen, locker zusammengehäuften, meistens langen linearen Krystallen. Die rohe Gallusäure aus Galläpfelaufguß besteht in einem bräunlichen, körnig krystallinischen Pulver. Die trockene krystallisirte Säure ist unveränderlich an der Luft; selbst die wässerige Auflösung (100 Th. kaltes Wasser lösen nur 1 Th. Säure auf) bleibt mehrere Tage lang, auch wenn sie erhitzt worden, ganz unverändert an der Luft, erleidet aber später die angeführte Zersetzung. Zweifach chromsaures Kali gibt mit Gallussäure sogleich eine braune Flüssigkeit und dann einen flockigen, beim Kochen braunschwarzen, Niederschlag, welcher von Salzsäure und von Ätzkali ganz allmählig mit brauner Farbe wieder aufgelöst wird. Die Lösung der Gallusäure schlägt das Gold und Silber aus ihren Auflösungen metallisch nieder; wird sie mit einem Überschuß von saurem kohlensaurem Kalk vermischt, so färbt sich das Gemisch beim Stehen an der Luft zuletzt ganz indigblau, ohne seine Klarheit zu verlieren; erst später setzt sich ein blaulich grüner Niederschlag ab. Selbst eine kleine Spur von Gallussäure erzeugt noch mit saurem kohlens. Kalk beim Erhitzen und bei Zutritt der Luft eine blaue Färbung, welche durch Säuren in roth verwandelt wird. — Die schwarzen, blauschwarzen und blauen Niederschläge, welche die Gallussäure in den Lösun-

Digitized by Google

gen der Eisenoxydsalze hervorbringt, sind gallussaures Eisenoxyduloxyd, indem die Eisenoxydsalze durch die Gallussäure bis zu einem gewissen Grad desoxydirt werden. Die Zersetzungsprodukte der Gallussäure in der trocknen Destillation bei starker Erhitzung sind Wasser, kohlensaures Gas, brenzliche Stoffe, aber nur wenig Brenzgallussäure, da diese selbst hierbei eine Zersetzung erleidet. In demselben Grad, als die Zersetzung der Gallussäure vorwärts schreitet, ändert sich natürlich die Natur des in der Retorte befindlichen Rückstandes. Im Anfang ist er braun, aber im Wasser noch löslich; später besteht er aus einem Gemenge von einem löslichen und unlöslichen schwarzbraunen Körper; zu Ende der Zersetzung ist er im Wasser vollkommen unlöslich, indem er in Metagallussäure übergegangen ist. In noch stärkerer Hitze wird dann auch die Metagallussäure in brenzliche Stoffe, Gase und Essigsäure zerlegt, wobei eine glänzende Kohle in geringer Menge hinterbleibt. Die 1. B. S. 123 erwähnte Zersetzung der Gallussäure in Brenzgallussäure und kohlensaures Gas erfolgt nur dann, wenn kleine Quantitäten der Säure vorsichtig bis 210—215 erhitzt werden; bei größeren Quantitäten entstehen jederzeit auch die andern oben angeführten Produkte. Von Chlor und Brom wird die Gallussäure zersetzt, von Salpetersäure aber in Sauerkleesäure verwandelt.

Von der Gerbsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie die Leimauflösung nicht fällt; legt man in eine wässerige Flüssigkeit, welche Gerbsäure und Gallussäure enthält, eine thierische Haut, so wird die erstere vollkommen eingesaugt, während die Gallussäure in der Auflösung bleibt.

Die Brenzgallussäure stellt Stenhouse auf die Weise dar, daß er die Galläpfel mit W. auszieht, den Auszug zur Trockne abdampft und den Rückstand bei 400° sublimirt. Die Säure bildet rein weiße Nadeln und Blätter, welche bitter schmecken, Lakmus nicht röthen, Eisenvitriollösung tief blau, Eisenoxydullösungen gelb oder roth färben, ohne Niederschlag. Kalkmilch wird von der Säure erst schön purpurroth, dann dunkelbraun, endlich schwarz gefärbt. Mit Alkalien verbindet sich die Säure nicht, wird aber braun durch Sauerstoffabsorption.

Acidum hydriodicum. Jodwasserstoffsäure.

Formel III (1. B. S. 856. 2. B. S. 949.)

Jodwasserstoffsäure soll man nach Glower (l'Institut. 1840. S. 387) eben so wie Salzsäure mit Schwefelsäure bereiten können, wenn man Jodbarium anwendet. Später hat derselbe jedoch angegeben, daß es schwierig sei, dasselbe frei von kohlensaurem Baryt, der sich auf Kosten der Kohlensäure der Luft bildet, und von Bariumjodid, welches dann gleichzeitig entsteht, zu bekommen.

Deville (Ann. d. Ch. et de Phys. LXXV. S. 46) hat gezeigt, daß man gasförmige Jodwasserstoffsäure gleichmäßig und bequem entwickeln lassen kann, wenn man aus Phosphor und Jod, in gewöhnlichen Proportionen, mit wenigem Wasser eine so concentrirte flüssige Säure bereitet, wie möglich ist, und diese auf ein neues Gemisch von Phosphor und Jod gießt,

Digitized by Google

wobei sich dann das Jod in der Säure auflöst und, so bald diese nichts mehr aufnehmen kann, eine langsam fortgehende Entwicklung von Jodwasserstoffsäure beginnt, die erst gegen Ende der Beihülfe von Wärme bedarf.

Acidum hydrobromicum. Bromwasserstofffsäure.

Formel: BrH. (1. B. S. 456.)

Nach Glower (s. oben) soll man eine Lösung von Bromkalium mit Schwefelsäure, die mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, destilliren. Die Operation geht sehr leicht und gut von statten.

Acidum hydrothionicum. 1. B. S. 124.

Zu 1. B. S. 131. **Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallauflösungen.**

Reinsch (Journ. f. prakt. Chemie XIII. S. 129) hat hierüber neue Versuche angestellt und Resultate angegeben, die zum Theil mit ältern Erfahrungen nicht übereinstimmen, daher der Wiederholung bedürfen.

Acidum jodicum, Jodsäure. I2O5. (1. B. S. 855. 2. B. S. 949.)

Darstellung nach Boursson (Comptes rendus XIII. S. 1111). Man behandelt 1 Th. Jod mit 4 Th. Salpetersäure von 1,52 sp. G. unter gelinder Erwärmung; das Jod wird oxydirt, ohne daß sich die geringste Menge davon verflüchtigt. Der Überschuß von Salpetersäure wird nachher durch Verdunsten bis zur Trockne entfernt, der Rückstand in der möglichst kleinsten Menge W. aufgelöst, und die Lösung an einen warmen Ort zur Verdunstung und Krystallisation gestellt. Die Jodsäure ist, wie auch 1. B. S. 856 erwähnt wurde, ein empfindliches Reagens auf Morphin.

Über die jodsauren Salze hat Rammelsberg (Pogg. Annal. XLIV. S. 545) interessante Mittheilungen gemacht, auf die ich hier verweise.

Acidum lacticum. 2. B. S. 40. Formel: $C_6H_{10}O_5 = \dot{L}$. Einbasische Säure.

Schleimgährung oder Milchgährung.

Unter dieser Gährung verstand man früher jene unvollkommene, völlig abnorme Gährung des Mostes, wobei sich kein Alkohol, sondern eine schleimige Masse bildet; die Flüssigkeit ist dabei trübe, dick und fadenziehend. Später begriff man unter schleimiger Gährung auch jene spontanen Zersetzungsprocesse, die in gewissen zuckerhaltigen Pflanzensäften, z. B. dem Saft der Runkelrüben, Zwiebeln ꝛc., bei gewöhnlicher oder bis 35—40° erhöhter Temperatur eintreten und längere Zeit dauern. Bei diesen Processen entwickeln sich unangenehm riechende Gasarten, und in der Flüssigkeit findet man Milchsäure, Mannazucker und eine dem Gummi ähnliche Substanz.

Boutron und Frémy, die in neuerer Zeit das Wesen der schleimigen Gährung näher untersucht haben (s. Buchners Repert. B. 24. S. 145), verstehen unter dieser Gährung den Inbegriff aller Erscheinungen, welche die Bildung der Milchsäure begleiten. Es findet dabei ein ähnlicher Proceß statt, wie bei andern Gährungen. Zur Milchsäurebildung sind stickstoff-

Digitized by Google

freie organische Stoffe, wie Stärkmehl, Zucker, Dextrin, Milchzucker geschickt, wenn sie in Wasser aufgelöst bei einer Temperatur zwischen 30—55 mit Ferment in Berührung kommen. Als Ferment können fast alle stickstoffhaltigen organischen Körper dienen, wenn sie an der Luft eine gewisse Zersetzung erfahren haben. Dieselbe stickstoffhaltige Substanz kann aber, je nach dem Zustand und Grad ihrer Zersetzung, ein und dieselbe stickstofffreie Substanz in verschiedene Verbindungen überführen; man sieht daher, daß sie den Zucker bald in reine Milchsäure verwandelt, bald in wenig Milchsäure, Mannit und eine zähe Substanz, bald nur in Alkohol und Kohlensäure. Diastase, die für gewöhnlich die Stärke in Zucker und Dextrin umwandelt, bedingt, wenn sie einige Zeit, 2—3 Tage, an feuchter Luft gelegen hat, die Bildung von Milchsäure. Erleidet die Diastase aber noch weitere Veränderungen so erhält sie die Fähigkeit, die geistige Gährung einzuleiten und geht dann in Hefe über. Frische thierische Membranen, sorgfältig gereinigt, zeigen im trocknen Zustande keine Wirkung auf Zucker, Stärkmehl ꝛc. Sind sie aber einige Zeit an feuchter Luft gelegen, wo sie schnell verschiedene Zersetzungsstadien durchlaufen, so können sie den Zucker der Reihe nach zu allen eben genannten Metamorphosen bestimmen. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft ist bei der Milchgährung nur in so fern nöthig, als sie die stickstoffhaltige Substanz in Milchferment verwandelt; hat sie aber einmal die Veränderung erlitten, so ist der Zutritt der Luft nicht mehr erforderlich. Am leichtesten gehen Dextrin und Milchzucker in Milchsäure über, und als Ferment wirken am kräftigen Diastase und Kässtoff. Auch kann man als Ferment für die Milchgährung eine thierische Harnblase benutzen, die einige Tage feucht an der Luft gelegen hat; hat sie indessen zu lange gelegen, so verwandelt sie Zucker in Alkohol und Kohlensäure.

In dem Milchgährungsproceß zerlegen sich die stickstofffreien Substanzen gleichzeitig mit dem Ferment, dessen Act der Umwandlung die Elemente jener stickstofffreien Substanzen veranlaßt, sich so umzulagern, daß sie unter Aufnahme von Wasser Milchsäure bilden. Das zersetzte Ferment findet sich in der Flüssigkeit als Ammoniak wieder. Wenn die Milchsäurebildung sich nicht mit einem andern Zersetzungsproceß vereinigt, entweicht kein Gas.

Die Milchsäurebildung beim Sauerwerden der Milch beruht darauf, daß ein Theil Kässtoff sich in Milchferment verwandelt, welches einen Theil des vorhandenen Milchzuckers in Milchsäure überführt. Ein Theil der Milchsäure verbindet sich mit dem unveränderten Kässtoff, und ein anderer Theil bleibt in der Auflösung. Da aber der Kässtoff durch die Milchsäure als eine unauflösliche Verbindung niedergeschlagen wird, so verliert er die Fähigkeit, den noch vorhandenen Milchzucker weiter zu zersetzen. Wird aber der milchsaure Kässtoff mit kohlensaurem Natrum behandelt, so wird er wieder in Wasser löslich und besitzt dann nach einiger Zeit von Neuem das Vermögen, den Milchzucker in Milchsäure überzuführen, auf welche Weise sich durch Wiederholung des angegebenen Verfahrens aller Milchzucker in Milchsäure verwandeln läßt. Lehmann (Pharm. Central-Bl.

Digitized by Google

1843 S. 123) hat die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Milchgährung durch Proteinverbindungen und Zucker allein nicht hergestellt werden könne, sondern daß hierbei immer die Concurrenz von Fett nothwendig sei. Die Fette werden bei diesem Proceß in eigenthümliche Fettsäuren, und die Proteinverbindungen in eine dem Keratin ähnliche Substanz, vielleicht in ein Proteinoxyd, umgewandelt.

Darstellung der Milchsäure nach Buchner (Rep. 24. S. 170). In 100 Unzen frischer Milch werden 5 Unzen Milchzucker aufgelöst, und das Ganze in einem offenen Zuckerglase der gewöhnlichen Temperatur zwischen 8—22° R. einige Tage ausgesetzt. Die sauer gewordene Flüssigkeit wird mit kohlens. Natrum gesättigt, und dieß Sättigen jedesmal nach 2 Tagen so oft wiederholt, bis ein neuer Zusatz von dem Alkali kein Brausen mehr bewirkt, folglich aller Milchzucker in Milchsäure verwandelt ist. (Zu dieser Sättigung waren 51 Drachmen doppelt kohlens. Natrum erforderlich.) Die Flüssigkeit wird hierauf unter Zusatz von wenig Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, vom geronnenen Käsestoff abfiltrirt und bei niedriger Temperatur zur Syrupsconsistenz abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol von 38° B. behandelt, welcher das gebildete milchsaure Natrum auflöst. Sodann wird zu der alkoholischen Lösung des milchsauren Natrums so lange Schwefelsäure (29,6 Drachm.) gesetzt, als sich noch Glaubersalz abscheidet; nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt die wasserfreie Milchsäure zurück. Damit durch die Einwirkung der Hitze keine Zersetzung der Milchsäure erfolgen könne, suchte Buchner die Säure vor dem Abdestilliren des Alkohols mit kohlensaurer Kalkerde zu sättigen; allein der kohlensaure Kalk löste sich nicht auf, sondern fiel ruhig zu Boden. (Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das in Alkohol aufgelöste Essigsäurehydrat gegen kohlens. Salze, s. 1. B. S. 14.) Es wurde daher die alkoholische Lösung der Milchsäure über die zur Sättigung der Säure nöthige Menge kohlensauren Kalks (30¼ Drachme) so lange destillirt, bis ¾ des Ganzen übergegangen waren, und zu dem Rückstand so viel Wasser gesetzt, bis der noch vorhandene kohlens. Kalk sich völlig aufgelöst hatte. Die neutrale milchsaure Kalkerdelösung wurde filtrirt und krystallisirt. Nach zweimaligem Anschießen lieferte die dunkelgefärbte Mutterlauge durch Digestion mit frischgeglühter Kohle noch eine Portion reines Salz, im Ganzen 5 Unzen. Aus der Auflösung desselben wurde durch Oxalsäure (1,92 Unzen) die Kalkerde gefällt, und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme eingedampft.

Eigenschaften der Milchsäure. 2. B. S. 41.

Die Auflösung der reinen Säure in Wasser erleidet keine freiwillige Zersetzung. Die sublimirte Milchsäure ist Brenzmilchsäure, ($C_6H_8O_4$) denn durch Verbindung der Milchsäure mit Basen wird nur 1 At. Wasser (Hydratwasser) abgeschieden und ersetzt durch Äquivalente von Metalloxyden, daher die damit verbundene Säure als die wasserfreie Säure zu betrachten ist. Demnach muß die sogenannte sublimirte Milchsäure als ein Zersetzungs-

Digitized by Google

produkt der wasserfreien Säure angesehen werden, von der sich die Elemente von 1 At. Wasser getrennt haben.

Die Milchsäure löst von oxalsaurem Kalk keine Spur auf. Da sie aber den phosphors. Kalk in großer Menge auflöst, so hat man von dieser Eigenschaft der Milchsäure die Gegenwart des phosphorsauren Kalks in der Milch abgeleitet; nun reagirt aber die frische Milch nicht immer sauer, vielmehr in den meisten Fällen alkalisch; es muß daher die phosphors. Kalkerde in der Milch durch das milchsaure Natrum (welches in der Milch befindlich ist) aufgelöst seyn, obwohl dasselbe an auflösender Kraft der freien Milchsäure bedeutend nachsteht. Die Milchsäure zersetzt die essigsauren und auch die salzsauren Salze. Beim Erhitzen auf Platinblech über der Alkohollampe wird sie unter Zurücklassung vieler Kohle zerstört; von Bleizuckerlösung wird sie nicht getrübt, wodurch sie sich von der Äpfels. unterscheidet. Die Reinheit der Milchsäure ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und dem Klarbleiben der Auflösung bei Zusatz von Bleizuckerlösung, sowohl vor, als nach der Neutralisation mit Ammoniak.

Die milchsauren Salze krystallisiren nicht leicht, und mehrere bilden nur gummiähnliche Massen. Die wässerige Auflösung derselben erleidet keine freiwillige Zersetzung. Bei 120° werden sie wasserhell, verkohlen aber erst in hoher Temperatur und hinterlassen mit der Kohle kohlensaure Salze, Metalloxyde oder Metalle.

Ferrum lacticum, milchsaures Eisenoxydul (s. Riecke neuere Arzneim 3. Aufl. S. 309.)

Die nach obiger Vorschrift dargestellte Milchsäure (wozu schon die aus dem milchsauren Natrum mittelst Schwefels. abgeschiedene Säure, ohne vorher weiter gereinigt zu seyn, tauglich ist) wird nach hinlänglicher Verdünnung mit Wasser und unter Anwendung von Wärme im Wasserbad so lange mit alkoholisirter Eisenfeile unter öfterem Umrühren in Berührung gelassen, als sich noch Eisen auflöst. Man filtrirt die Auflösung, dampft die Flüssigkeit in einer eisernen Schale bis zum Krystallisationspunkt ein und läßt in der erkalteten Flüssigkeit die Krystalle anschießen. Die rückständige Lauge wird noch so oft auf gleiche Weise eingedampft, als Krystalle daraus anschießen. Sämmtliche Krystalle werden auf dem Filtrum gesammelt, mit Alkohol von 38° B. hinlänglich ausgewaschen, zwischen Fließpapier vorsichtig getrocknet und in einem wohlverschlossenen Glas aufbewahrt.

Pagenstecher (B. Rep. 26. S. 307) bedient sich des milchsauren Kalks und milchs. Ammoniaks mit Vortheil zur Darstellung des milchsauren Eisensalzes. Vorzüglich eignet sich das milchsaure Ammoniak dazu wegen seiner großen Auflöslichkeit in Wasser; es wird erhalten, wenn man eine Auflösung des milchsauren Kalks mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, und die von dem gebildeten kohlens. Kalk getrennte Flüssigkeit, welche das milchsaure Ammoniak enthält, in gelinder Wärme durch Abdampfen concentrirt, bis sie erkaltet eine dünne Syrupsconsistenz annimmt. — Die so erhaltene

Digitized by Google

concentrirte Auflösung des Ammoniaksalzes wird mit dem 6fachen Gewicht Alkohol von 50 B. vermischt, und diese Flüssigkeit mit einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorür versetzt, dessen Menge man nach dem Gewicht des zur Bildung des milchsauren Ammoniaks verbrauchten Kalks bestimmt. Für 100 Th. Kalksalz sind 38 Th. Eisenchlorür erforderlich. Bald nach dem Zusammenmischen der Auflösungen erhält die Flüssigkeit ein trübes Ansehen, und nach 24—36 Stunden ist die Ausscheidung des milchsauren Eisens vollendet. Das Gemisch, eine dickflüssige gelblichweiße Masse darstellend, wird durch Coliren und Auspressen von dem dünnflüssigen Antheil befreit, durch Auswaschen mit Alkohol und neues Coliren und Pressen gereinigt und sodann, zwischen Löschpapier dünn ausgebreitet, in gelinder Wärme getrocknet.

Das nach erster Vorschrift bereitete milchsaure Eisenoxydul erscheint in Gestalt nadelförmiger farbloser Krystalle. Das nach Pagenstechers Methode dargestellte Präparat stellt ein leichtes krystallinisches Pulver dar, von gelblich weißer Farbe, wird aber völlig weiß, wenn man es im luftleeren Raum (unter der Luftpumpe) über Schwefelsäure austrocknet. Es hat einen süßlichen, hintennach eisenhaften styptischen Geschmack. Es löst sich in 25 bis 30 Th. Wasser; die Auflösung reagirt schwach sauer und zersetzt sich leicht beim Kochen. Im Alkohol ist es kaum löslich. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, geht es in Oxydsalz über.

Milchsaurer Harnstoff, der als Bestandtheil des Urins entdeckt worden ist (s. 2. B. S. 1005), wird direct durch wechselseitige Zersetzung von milchsaurem Kalk mit oxalsaurem Harnstoff erhalten; nach Entfernung des oxalsauren Kalks dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und läßt sie in einer Glocke über Vitriolöl oder in der Leere krystallisiren. Aus dem Menschenurin erhält man den milchsauren Harnstoff, wenn man ihn bis zur schwachen Syrupsconsistenz abdampft, durch Zusatz von etwas kohlens. Kalk die freie Säure hinwegnimmt, die durch Abkühlen sich abscheidenden Salze entfernt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad bis zur Bildung eines krystallinischen Absatzes weiter concentrirt. Sie wird jetzt mit einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Äther bei gelinder Erwärmung digerirt, wo sich der milchsaure Harnstoff auflöst. Man behandelt die Auflösung mit Kohle, aus welcher dann nach dem Filtriren und Verdampfen der milchs. Harnstoff in farblosen prismatischen Nadeln krystallisirt. Der milchs. Harnstoff besitzt einen frischen stechenden Geschmack, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist leicht im Wasser und Alkohol, weniger leicht im Äther auflöslich. Beim gelinden Erhitzen schmelzen die Krystalle, sich unzersetzt verflüchtigend; dagegen werden sie beim raschen Erhitzen zersetzt, indem ein kohliger Rückstand bleibt.

Acidum malicum. Äpfelsäure. 1. B. S. 132. 2. B. S. 796.

Formel der wasserfreien Säure: $C_8H_8O_8 = \bar{M}$.

„ des Äpfelsäurehydrats: $\bar{M} + 2Aq$.

Die Äpfelsäure und Equisetsäure ist eine 2basische, die Fumarsäure aber eine einbasische Säure.

Digitized by Google

Hagen (Annal. d. Chem. u. Pharm. 33. S. 259) gibt zur Darstellung der Äpfelsäure folgende Vorschrift.

Der ausgepreßte Saft der unreifen Vogelbeeren wird in einem kupfernen Kessel mit so viel fein zertheiltem Kalkbrei versetzt, daß die Flüssigkeit eine noch schwach saure Reaktion zeigt. Die Masse wird hierauf mehrere Stunden im Sieden erhalten, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende Dämpfe entwickeln. Während des Siedens schlägt sich neutraler äpfelsaurer Kalk als fast weißes sandiges Pulver nieder, den man sogleich mit einem kupfernen Löffel herausnimmt. Wenn bei fortgesetztem Sieden kein Niederschlag mehr erfolgt, so sondert sich nach dem Erkalten noch eine kleine Menge aus. Neutralisirt man den Vogelbeersaft vollständig mit Kalk, so wird mit dem Kalksaft aller Farbstoff der Beeren mit ausgefällt, von dem er schwierig zu reinigen ist. Der erhaltene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser) so lange eingetragen, als derselbe noch aufgelöst wird, und hierauf die Flüssigkeit filtrirt. Während des Erkaltens krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk in fast farblosen Krystallen, welcher in siedendem Wasser leicht-, in kaltem Wasser jedoch schwer-löslich ist und durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus diesen stellt man durch Fällung mit Bleizucker äpfelsaures Bleioxyd dar, das nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die wässerige Äpfelsäurelösung aber bis zur Syrupsconsistenz, zuletzt im Wasserbad, abgedampft wird. Nach längerem Stehen verwandelt sich das Ganze in eine feste krystallinische Masse von reiner Äpfelsäure.

Nach Wackenroder (Archiv für Pharmacie XXV. S. 58) enthält die auf obige Weise dargestellte Äpfelsäure stets Kalkerde. Nach demselben wird reine Äpfelsäure nach folgender Methode gewonnen: Eine concentrirte warme Auflösung von saurem äpfelsaurem Kalk wird mit überschüssigem Barytwasser gekocht, und der entstandene käsige Niederschlag durch ein Filtrum getrennt. Aus der Flüssigkeit wird die Baryterde genau durch Schwefelsäure gefällt, und diese dann abgedampft. Die rückständige Säure und eine hinreichende Menge saures oxalsaures Kali (da die Säure stets noch etwas Kalkerde enthält) werden in wenig Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung mit Alkohol von 96° vermischt und damit schwach erwärmt. Die Flüssigkeit versetzt man hierauf mit etwas Wasser und läßt sie (am besten im luftleeren Raum) verdunsten.

Zu den Eigenschaften der Äpfelsäure. (2. B. S. 797).

Die Äpfelsäure ist im Alkohol und Äther ziemlich leicht auflöslich. Beim längeren Kochen der alkoholischen Auflösung wird die Säure verändert. Ihr Verhalten gegen die kohlensauren Salze zeichnet sie vor allen übrigen Säuren aus, indem sie nur die kohlensaure Bittererde so sättigt, daß sie nicht mehr sauer reagirt. Die äpfelsauren Alkalien und Erden zerfallen in einer Temperatur von 250° in Wasser und fumar-

Digitized by Google

saure Salze; diese Zersetzung erleidet die Äpfelsäure, wenn in eine Auflösung derselben in wasserfreiem Alkohol salzsaures Gas geleitet wird. Es bildet sich Fumarsäureäther. Die äpfelsauren Salze bilden mit einer Reihe von Basen zwei neutrale Salze, von denen das eine, bei 100° getrocknet, wasserfrei wird, während das andere bei dieser Temperatur noch Wasser mit der größten Hartnäckigkeit zurückbehält. In verdünnter Auflösung zersetzen sich die äpfels. Salze leicht unter Schimmelbildung, wobei die Alkalisalze in kohlensaure Salze übergehen.

Außer den 1. B. S. 134 angegebenen Unterscheidungszeichen der Äpfelsäure von andern Säuren ist sie auch dadurch ausgezeichnet, daß Chlorcalcium weder in der freien Äpfelsäurelösung, noch in ihren Salzlösungen Niederschläge hervorbringt. Setzt man aber zur Lösung eines äpfelsauren Salzes nach Hinzufügung von Chlorcalcium Alkohol, so scheidet sich sogleich äpfelsaurer Kalk als weißes Pulver ab. Aus der Lösung der Äpfelsäure und der äpfelsauren Salze fällt essigsaures Bleioxyd äpfelsaures Blei als weißen Niederschlag, der sich aber dadurch auszeichnet, daß er, längere Zeit unter der Flüssigkeit liegend, seine käsige Beschaffenheit verliert und sich in concentrisch gruppirte perlmutterglänzende Nadeln verwandelt, so wie zweitens dadurch, daß sein Schmelzpunkt tiefer liegt, als der Siedpunkt des Wassers. Erhitzt man daher die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so schmilzt derselbe, alsdann dem geschmolzenen Harz gleichend. Wird Äpfelsäure mit Vitriolöl erhitzt, so schwärzt sich diese unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Acidum meconicum. Mekonsäure. Dreibasische Säure.

Formel der wasserfreien S.: $C_{14}H_2O_{11} = \dot{M}e$

„ der bei 100° getrockneten S. $\dot{M}e + 3$ Aq.

„ der krystallisirten S. $\dot{M}e + 9$ Aq.

Darstellung und Eigenschaften der Mekonsäure sind im 2. B. S. 301 beschrieben worden.

Beim Kochen mit Ätzlauge verwandelt sich die Mekons. in Kleesäure, Kohlensäure und eine dunkelbraune Materie.

Die rothe Färbung, welche die Mekons. mit Eisenoxydsalzen hervorbringt, wird verhindert oder, wenn sie entstanden war, schnell wieder aufgehoben durch oxydirende Mittel, welche die Säure leicht zerstören.

In den mekons. Salzen werden 1, 2 oder 3 Atome Hydratwasser ersetzt durch 1, 2 oder 3 Äquivalente von Metalloxyden.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden mit 1 und 2 At. ihrer Basis reagiren sauer und sind schwerer auflöslich in W., als die mit 3 At. ihrer Basis, welche alkalisch reagiren. Das aus salpeters. Silberoxyd beim Vermischen mit einer warm gesättigten Lösung von Mekons. gefällte mekons. Silberoxyd ist $\dot{M}e, 2AgO, H_2O$, von weißer Farbe und im Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser geht es in dreibasisches mekons. Silberoxyd von dunkelgelber Farbe über. Die von Robiq. Paramekonsäure genannte Modifikation der Mekons. wird jetzt mit dem Namen Komensäure be-

Digitized by Google

zeichnet (s. Wackenroder über die Eigenschaften der Mekons. im Archiv d. Ph. XXV. S. 167).

Acidum muriaticum. 1. B. S. 136. 2. B. S. 800.

Darstellung der chemisch reinen Salzsäure nach Gregory (s. Annal. der Chem. u. Pharm. 41. S. 375). Derselbe bedient sich hierzu eines Kolbens, der mit einem zweimal gebogenen Rohr verbunden ist und einer Flasche zur Verdichtung des Gases; ein Sicherheitsrohr ist nicht erforderlich. Man nimmt auf 1 At. Kochsalz 2 At. Schwefelsäure, letztere bis auf 1,5 verdunnt. Beide werden in dem Kolben gemengt, und gelinde erwärmt. Das Rohr muß nur ½ Zoll in das Wasser tauchen, und die Flasche, worin sich das Wasser befindet, in Schnee oder in eiskaltem Wasser stehen. Bei sehr gelinder Hitze geht der größte Theil der Salzsäure ganz trocken fort, so daß sich das Leitungsrohr nicht eher erwärmt, bis ⅔ der Säure übergegangen sind. Wird in der Flasche eine angemessene Menge Wasser vorgelegt, so bekommt man leicht aus diesen ersten ⅔ eine rauchende Säure von 1,21 spec. Gew. Was später kommt, d. h. das letzte Drittheil, ist von der Stärke der destillirten Säure: ohngefähr von 1,12 spec. Gew. Die so erhaltene Säure ist farblos und chemisch rein. Bei gut geleitetem Feuer hat man weder ein Zurücksteigen des Wassers, noch ein Übersteigen der Masse in dem Kolben zu fürchten.

Winkler (Jahrbuch für praktische Pharmacie 1842. S. 4) gibt zur Darstellung einer reinen Salzsäure folgende Vorschrift: 24 Unzen reines, lufttrocknes Kochsalz wird in einer Tubulatretorte mit einem wieder erkalteten Gemisch von 44 Unzen engl. Vitriolöl von 1,830 und 7 Unzen Wasser übergossen, nachdem die Retorte zuvor mit einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre mit wenigstens 3 Fuß langen Schenkeln und ¼ Zoll weiter Öffnung verbunden ist, deren äußerer Schenkel nahe auf dem Boden eines mehr hohen als weiten Glases mündet, das 30 Unzen Wasser enthält, und von diesem ungefähr zu ⅔ seines Raumes angefüllt ist. Die Flasche wird in möglichst kaltes Wasser gestellt und die Feuerung, sobald die Mischung ruhig kocht, möglichst gleichmäßig unterhalten, bis sich das gebildete Salzsäuregas nur noch langsam entwickelt, und das gebildete saure schwefelsaure Natrum ruhig fließt. Der Apparat wird jetzt auseinander genommen und der ziemlich dünnflüssige Rückstand aus der Retorte in ein passendes Gefäß ausgegossen.

Reinigung der Salzsäure von Arsen. Nach Wittstein (Rep. d. Pharm. 22. S. 323) läßt sich arsenhaltige Salzsäure durch Schütteln mit metallischem Queckſilber vollständig vom Arsen befreien. Das als Arsensuperchlorid in der Salzsäure aufgelöste Arsen geht durch Entziehung eines Antheils Chlor in Arsenchlorür über, welches Chlor mit Queckſilber auflösliches Queckſilberchlorid bildet. Erst dann, wenn alles Arsen ausgefällt ist, beginnt durch Reaktion des metallischen Queckſilbers auf das Queckſilberchlorid, Calomel niederzufallen, so daß man in dieser zweiten Periode das Queckſilber wieder entfernen kann. Um jedoch alles aufgelöste Queckſilber

Digitized by Google

auszufällen, muß man die vom niedergeschlagenen Arsen getrennte Salzsäure rectificiren.

Ein Arsengehalt der Salzsäure läßt sich nach Reinsch (Journ. f. prakt. Chemie XXIV. S. 244) leicht entdecken durch ein in die Säure gelegtes blankes Kupferblech. Wird die Säure erwärmt, so bedeckt sich das Kupfer bald mit einer grauen metallisch glänzenden Haut, welche aber, je nach dem größern Gehalt des Arsens, bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit ins Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert.

Acidum nitricum. 1. B. S. 141. 2. B. S. 803.

Darstellung. Büchner (Jahrbuch der Pharmac. 5. B.) fand, daß 1 At. Schwefelsäure zur Darstellung der Salpetersäure (auch Salzsäure) hinreichend sey, wenn man den Rückstand bei mäßig gesteigerter Hitze zum vorsichtigen Schmelzen bringt.

Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure. Man fängt nach Anton (N. d. Ph. XXVI. S. 120) die rohe, aus kochsalzhaltigem Salpeter bereitete Säure in einer Vorlage auf, setzt diese nach beendigter Destillation in ein Sandbad, erhitzt zum Sieden und kocht so lange fort, bis eine Probe der Säure sich salzsäurefrei erweist. Die Salpeters. verwandelt alle Salzsäure in Chlor, und letzteres geht beim Kochen fort.

Reinigung der Salpetersäure von salpetriger Säure. Nach den Untersuchungen von Millon (Comptes rendus XIV. 24) ist selbst in der sehr verdünnten und ganz farblosen Salpetersäure noch salpetrige Säure enthalten, die sich leicht durch Schwefelwasserstoff nachweisen läßt. Die Säure wird zuvor mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet; es scheidet sich dann durch die geringste Spur salpetriger Säure Schwefel aus, welcher der Flüssigkeit ein opalisirendes Ansehen gibt. Zugleich bildet sich dabei ein wenig Ammoniak. Die salpetrige Säure wird aus der Salpetersäure entfernt, wenn man sie kurze Zeit kochen läßt; auch wenn man bei der Destillation die ersten Portionen beseitigt, ist in diesen fast alle salpetrige Säure enthalten. Das sicherste Mittel bleibt die Destillation der Säure mit 1 pC. ihres Gewichts saurem chromsaurem Kali, doch darf die Säure nicht über 1,48 concentrirt seyn. Concentrirtere Säure kann auf diese Art nicht von salpetriger S. befreit werden, denn sie läßt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Man erhält concentrirte Salpetersäure von 1,5 (erstes Hydrat), wenn man käufliche Salpetersäure zuerst über Platindrath destillirt, bis ⅔ übergegangen ist, welches so über die Hälfte des Wassers mit sich nimmt. Die rückständigen ⅓ werden mit Schwefelsäure versetzt und liefern nun durch fractionirte Destillation die concentrirtesten Säuren; durch eine zweite Destillation befreit man sie von der mitübergegangenen Schwefelsäure. Sie enthalten dann aber noch viel salpetrige Säure, welche man durch einen Strom von kohlens. Gas in der Art verdrängt, daß man die Säure unter steter Durchleitung

Digitized by Google

von trockner Kohlensäure erst bis zum Siedpunkt erhitzt und dann wieder erkalten läßt. Die letzten Spuren von salpetriger Säure lassen sich durch wenig zugesetzten weißen salpeters. Harnstoff entfernen, welcher die salpetrige Säure zerstört, ohne jedoch von der Salpetersäure eine Veränderung zu erfahren. Auffer der Säure mit 1 Äquiv. Wasser stellte Millon Säuren mit 2, mit 4 und 4½ Äquiv. Wasser dar.

Zu S. 146.

Salpetersäure mit chlorsaurem Kali erhitzt, entwickelt ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff. Zusatz von Platinschwamm befördert die Zersetzung. Die Destillate sind concentrirt und lassen sich von Chlor durch bloßes Kochen befreien; daher man sich selbst dieses Mittels zur Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure bedienen kann. Enthält aber die Säure salpetrige Säure, so können Detonationen entstehen, indem sich Gemenge von Chlor und chloriger Säure erzeugen.

Zu S. 146. Wirkung der Salpetersäure auf Metalle.

Ganz reine Salpetersäure löst nach Millon kein einziges Metall auf, mit Ausnahme der alkalischen. Es erfolgt aber eine Auflösung, wenn die Salpetersäure salpetrige Säure enthält, welche die Oxydation der Metalle vermittelt. Nur unter nachstehenden Bedingungen erfolgt die Auflösung der Metalle in Salpetersäure: 1) Anwesenheit oder Bildung von Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure; 2) Einwirkung einer angemessenen Temperatur und Concentration der Säure; 3) Auflöslichkeit des gebildeten Produkts in der Säure.

Zu S. 149. Reagentien auf Salpetersäure.

Berthemot empfiehlt als Reagens auf Salpetersäure das Brucin. Man bringt einige Grammen concentrirte Schwefelsäure in ein Probglas, läßt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit hineinfallen, darauf ein wenig zerriebenes Brucin, und schüttelt alles durcheinander. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht sogleich eine mehr oder weniger intensivrothe Färbung; gegentheils wird das Brucin zwar etwas rosenroth, die Flüssigkeit aber nicht. Chlor gibt aber ebenfalls mit Brucin eine blutrothe Färbung.

Zu S. 149.

Eigenschaften der salpeters. Salze.

Mischt man ein salpeters. Salz mit gepulvertem Cyankalium und erhitzt das Gemenge auf dem Platinblech, so entsteht eine lebhafte, mit deutlicher Feuererscheinung und schwachem Knall verbundene Verpuffung. Auf diese Weise lassen sich sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

Salpetrige Salpetersäure (Untersalpetersäure) wird diejenige Säure genannt, die man bei sehr vorsichtiger Rectifikation der gefärbten rauchenden Salpetersäure oder durch Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds erhält (1. B. S. 144). Man findet die salpetrige Salpetersäure in der kalt gehaltenen Vorlage, wo sie auf der mitübergegangenen rauchenden Säure schwimmt, von der sie sich durch nochmalige Rectifikation trennen läßt. Sie ist

Digitized by Google

bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, gelb oder orange gefärbt, verwandelt sich bei + 28 in gelbrothe Dämpfe. Bei — 20° ist sie farblos, bei — 40° gesteht sie zu einer weißen festen Masse; bei vollkommener Abwesenheit von überschüssiger Salpetersäure nimmt sie dagegen schon bei — 13° eine feste Form an. Ihr Geruch ist unangenehm erstickend, sie röthet stark Lakmus, färbt organische, besonders thierische Stoffe gelb. In ihrem Dampf können erhitzter Phosphor, glühende Kohle ꝛc. verbrennen. Durch allmähligen Zusatz von Wasser erleidet sie Farbenveränderungen von gelb durch grün und blau, bis sie farblos wird, wobei sie sich in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt. Bei tropfenweisem Zusatz von nur so viel Wasser als die in der salpetrigen Salpeters. enthaltene Menge Salpetersäure erfordert, um in das 2te Hydrat mit 5 At. Aq. überzugehen, erfolgt die Zersetzung in der Art, daß sich wasserhaltige Salpetersäure und wasserfreie salpetrige Säure bildet, ohne daß eine Entwicklung von Stickstoffoxydgas statt findet. Mit den Basen liefert sie Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen. Die gefärbte rauchende Salpetersäure (1. B. S. 143) ist ein Gemeng von concentrirter Salpetersäure mit salpetriger Salpetersäure.

Acidum nitrosum.

Nach Fritzche (Pharm. C. B. 1841. S. 767) liefern die bisherigen Darstellungsweisen der salpetrigen Säure kein reines Produkt. Die von Dulong durch starkes Erkälten eines Gemengs von 4 Maas Salpetergas auf 1 Maas Sauerstoffgas erhaltene grüne Flüssigkeit enthält noch viel von der gelben Doppelverbindung, welches auch bei der durch Behandlung der Stärke mit Salpetersäure erhaltenen Säure der Fall zu sein scheint. Reine salpetrige Säure wird nach Fritzche erhalten, wenn man der salpetrigen Salpetersäure etwas mehr Wasser tropfenweise zusetzt, als die ganze Menge der in ihr enthaltenen Salpetersäure zur Umwandlung in ihr 2tes Hydrat (5 At.) erfordert und die Flüssigkeit während des Mischens durch ein Gemeng von Schnee und Salz kalt erhält. Es bilden sich 2 Flüssigkeiten, deren obere grasgrün, die untere dunkelblaugrün gefärbt ist. Man unterwirft dieselben aus der Flasche, in welcher sie sich gebildet haben, der Destillation im Wasserbade und leitet die sich schon bei einer Temperatur unter 0 entwickelnden Dämpfe der salpetrigen Säure in eine stark erkältete Vorlage, die mit einem pneumatischen Apparat in Verbindung steht.

Die so erhaltene salpetrige Säure ist in ihrem reinen Zustand eine ungemein flüchtige Flüssigkeit von tief indigblauer Farbe, sie ist jedoch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit in Salpetersäure und Stickoxydgas sehr schwer rein darzustellen. Sie kocht schon unter 0 und fängt schon dabei an sich zu zersetzen. In Wasser von 0° ist sie in nicht unbedeutender Menge ohne Zersetzung auflöslich; diese Auflösung besitzt eine schwach bläuliche Farbe, und entwickelt bei der geringsten Erwärmung in reichlicher Menge Stickoxydgas. Auch Peligot (Journ. f. prakt. Chem. XXIII.) glaubt, daß die salpetrige Säure blau gefärbt sei, und daß die gelbe Farbe, welche

Digitized by Google

ſie nach andern Darſtellungsmethoden beſitzt, von dem Blau der ſalpetrigen Säure und dem Gelb der höheren Sauerſtoffverbindung herrühre.

Salpetrigſaure Salze. 1. B. S. 151.

Leitet man nach Fritzſche die durch gelinde Erwärmung von rauchender Salpeterſäure ſich entwickelnden rothen Dämpfe durch Kali- oder Natronlauge, bis zum Verſchwinden der alkaliſchen Reaktion, und fällt mit Silberſalpeterlöſung, ſo erhält man viel ſalpetrigſaures Silberoxyd. Barytwaſſer gibt, mit ſalpetriger Säure geſättigt und bis zur Trockne verdampft, ein Gemeng von ſalpeterſ. Baryt und unterſalpetrigſaurem Baryt, aus welchem ſich mit wenig Waſſer letzteres Salz ausziehen läßt. Leitet man die ſalpetrige Säure durch fein zertheiltes, mit Waſſer zu einem dünnen Brei angerührtes Bleioxyd, ſo erfolgt allmählig eine Auflöſung, die bei gelindem Verdunſten viel ſalpetrigſaures Bleioxyd neben verhältnißmäßig wenig ſalpeterſaurem Bleioxyd liefert.

Kali nitricum. Salpeter-Erzeugung. 1. B. S. 155.

Kullmann (Annal. d. Pharmac. 29. S. 272) hat gezeigt, daß Ammoniak in der Salpetermutterlauge enthalten iſt, und daß wahrſcheinlich der Stickſtoff des Ammoniaks zur Bildung von Salpeterſäure dient. Auch Liebig iſt der Anſicht, daß bei der Salpeterbildung der Stickſtoff der ſich entmiſchenden ſtickſtoffhaltigen thieriſchen Materien ſich zuerſt in Ammoniak umwandele, und daß dieſes letztere, wie anderweitig auch hier, die Quelle der Salpeterſäurebildung ſey, daß demnach die ſtickſtoffhaltigen thieriſchen Materien nicht die Bedinger, ſondern nur die Vermittler der Salpeterſäureerzeugung ſind, und dadurch wirken, daß ſie langſam andauernde Quellen von Ammoniak darſtellen. (Die organiſche Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Phyſiologie. S. 253.)

Natrum nitricum. 1. B. S. 160.

Wenn man nach Looſe (Pharm. Centralbl. 1837. S. 505) gleiche Theile ſalpeterſaures Kali und Natrum in 3 Th. kochendem Waſſer auflöſt, und langſam zur Kryſtalliſation erkalten läßt, ſo ſchießt ein aus beiden zuſammengeſetztes Doppelſalz in ſeideglänzenden, ½ Zoll langen, ſternförmig gruppirten Nadeln an.

Argentum nitricum. 1. B. S. 161. 2. B. 809.

Zu S. 165. Vollkommen reines ſalpeterſaures Silber wird nicht durch Licht geſchwärzt, ſobald jede Spur organiſcher Subſtanz entfernt gehalten wird. Scaulan (ſ. Poggend. Annal. XLVIII. S. 510) nahm zwei friſch geſchmolzene Cylinder von ganz reinem ſalpeterſ. Silber, legte den einen mit einer Zange in eine Glasröhre, die zugeſchmolzen wurde, den andern wickelte er in Papier. Nach ein paar Tagen wurde auch der letztere aus dem Papier genommen und auf gleiche Art in eine Röhre verſchloſſen und nun beide dem Sonnenlicht ausgeſetzt. Der in Papier geweſene Cylinder ſchwärzte ſich in einer halben Stunde, der andere gar nicht in ſechs Wochen. Die Schwärzung eines reinen Silberſalpeters an der Luft hängt

Digitized by Google

also entweder von Schwefelwasserstofftheilen oder davon ab, daß die atmosphärische Luft nie frei von schwebenden organischen Theilen ist.

Salpetrige Säure schlägt aus der alkoholigen Auflösung des Silbersalpeters Knallsilber nieder, eine höchst gefährliche, bei geringer Veranlassung explodirende Verbindung von Silber mit einem aus Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Körper. Man nennt dieses Knallsilber auch Brugnatellis Knallsilber, zum Unterschied desjenigen, welches Berthollets Namen führt, und aus Silberoxyd und Ammoniak besteht.

Bismuthum nitricum. 1. B. S. 166. 2. B. S. 809.

Darstellung nach Riedel (Archiv d. Pharm. XXIX. S. 237).

2 Pfund (med. G.) metallisches Wismuth werden bei gelinder Wärme in 7 Pf. reiner Salpetersäure von 1,20 aufgelöst. Der Auflösung wird etwas warmes dest. Wasser zugefügt und hierauf dieselbe filtrirt. Das Filtrat wird in 60 Pf. dest. W. gegossen, der entstandene Niederschlag wie gewöhnlich schnell abfiltrirt, ausgesüßt und an einem warmen schattigen Ort getrocknet. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, die mit dem Aussüßwasser vereinigt worden, wird mit kohlens. Natrum gefällt, der Niederschlag von Wismuthcarbonat nach dem Aussüßen entweder zur nächsten Arbeit aufgehoben oder sogleich für sich in reiner Salpetersäure aufgelöst und auf die erwähnte Weise das Magisterium daraus bereitet. Man erhält im Ganzen aus der angegebenen Menge Wismuth 32 bis 32½ Unzen.

Geisler (Archiv d. Ph. XXXI. S. 183) fand, daß die Ausbeute an Magisterium allerdings größer ist, wenn man nach Duflos das salpetersäure Wismuth vor der Verdünnung mit Wasser krystallisirt, als wenn man die Verdünnung sogleich vornimmt. Das Verhältniß der Ausbeute war = 10½ : 14. Dem oben Angeführten zufolge gewährt aber die Methode von Riedel eine eben so große Ausbeute.

Es wird angenommen, daß das Magisterium bismuthi am Licht grau werde, weshalb es im Schatten getrocknet und an einem vor dem Tageslicht geschützten Ort aufbewahrt werden soll. Klaproth schrieb diese Eigenschaft einem Silbergehalt des Präparats zu; allein bei Anwendung chemisch reiner Salpetersäure zur Auflösung des Wismuths kann nur dann Silber in das Präparat gelangen, wenn zur Präcipitation gemeines Wasser, welches salzs. Salze enthält, genommen wird. Reines Magisterium ist am Lichte unveränderlich, es kann im Sommer in directem Sonnenlicht ohne den mindesten Nachtheil getrocknet werden, nur ist dabei zu beobachten, daß der auf dem Filter liegende Niederschlag im noch feuchten Zustande nicht gewendet werden darf, sondern ruhig liegen bleiben muß, bis er vollkommen trocken ist. Zerbröckelt man hingegen die noch feuchte Masse und wendet sie um, so wird die am Papier befindlich gewesene Fläche am Sonnenlicht violettgrau, wie wenn eine dünne Schicht von Chlorsilber darauf läge. Dies ist eine Wirkung der organischen Substanz (des anhängenden Papiers) auf das Wismuthpräparat durch Vermittlung des Wassers. Das

Digitized by Google

trockne Präparat wird auch nach Jahren nicht im mindesten grau am Licht. (Buchn. Rep. n. R. 24. S. 243.)

Cuprum nitricum. Salpetersaures Kupferoxyd. Formel: CuO, N2 05.

Das salpetersaure Kupferoxyd ist im 1. B. S. 614 beschrieben worden. Dieses Salz verpufft leicht mit verbrennlichen Körpern in der Hitze oder durch den Schlag. In Stanniol eingewickelt erhitzt es sich oft von selbst bis zum Glühen. Wird die Auflösung mit Ammoniaksalpeter versetzt und abgedampft, so entsteht öfter eine heftige Explosion.

Ferrum nitricum. Salpetersaures Eisen.

Beide Eisensalpeter, nemlich das salpetersaure Eisenoxydul (FeO, N205) und das salpetersaure Eisenoxyd (Fe203, 3N2 05), deren Bereitung im 1. B. S. 786 beschrieben worden ist, finden zuweilen in der Medicin Anwendung.

Hydrargyrum nitricum. 1. B. S. 169.

Salpetersaures Queckſilberoxydul. Durch Kochen mit Wasser, auch schon durch kaltes Wasser, nur ungleich langsamer, wird dieses Salz in Oxydsalz und Metall zerlegt. Die von dem grauen Niederschlag abgegossene Flüssigkeit enthält nur wenig Oxydsalz aufgelöst, gibt aber durch Verdunsten ein in kleinen Schuppen krystallisirendes Doppelsalz, aus Oxyd und Oxydul bestehend. Wird der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt, so zeigt sich in der filtrirten Auflösung ein reichlicher Oxydgehalt oder eigentlich Chloridgehalt (Rose in Pogg. Annal. LIII. S. 117).

Mercurius solubilis Hahnemanni. 1. B. S. 172.

Nach Duflos (Theorie u. Prax. S. 308) verfährt man zur Erlangung eines schön schwarzen Präparats folgendermassen: Man vermischt in einem Präcipitirglas 1 Theil geistigen ätzenden Salmiakgeistes mit 12 Th. höchst rectifizirtem Alkohol und setzt zu dieser Mischung unter Umrühren mit einem Glasstab so viel salpeters. Queckſilberoxydullösung zu, bis die Flüssigkeit auf Lakmus schwach sauer reagirt. Der auf einem Filter gesammelte und gehörig ausgewaschene Präcipitat wird zwischen Fließpapier an einem mäßig warmen Ort getrocknet. Er beträgt etwas mehr als man Queckſilber in Arbeit genommen hat. Die alkoholische Flüssigkeit kann mit etwas Alkali vollends ausgefällt, dann abfiltrirt und abdestillirt werden, und das Destillat bei der nächsten Bereitung anstatt reinen Alkohols zur Verdünnung des Ätzammoniaks angewandt werden. Bei Anwendung von wässerigem Ammoniak wird das Präparat leicht grau, herrührend von der Einmengung des 1. B. S. 173 erwähnten weißen Pulvers, dessen Entstehung aber in der geistigen Auflösung von salpeters. Ammoniak nicht statt findet.

Acidum oxalicum. Formel: C203 (Einbasische Säure) = $\dot{O}$.

1. B. S. 176.

Die zeitherigen Methoden, die Kleesäure aus Zucker, Stärke, Papier ꝛc. darzustellen, geben den Versuchen von Schlesinger (B. Rep.

Digitized by Google

d. Ph. 24. B. S. 24) zufolge, nicht nur eine geringe Ausbeute, sondern auch ein Produkt, welches sich schon bei + 50° gelbbraun färbt und nur durch öfteres Umkrystallisiren rein erhalten werden kann. Die Ursache davon liegt darin, daß man zu wenig und zu schwache Salpetersäure anwendet, wodurch sich der Oxalsäure die Neben-Produkte einmischen, welche vor der Entstehung der Klees. gebildet werden, und welche, wenn man die anhängende Salpetersäure in der Wärme auszutreiben versucht, zerstört werden und die Säure färben. Behandelt man den Zucker, Stärke ꝛc. aber gleich anfangs mit einer größern Menge concentrirter Salpetersäure, als jene Vorschriften angeben, so erhält man nicht nur bedeutend mehr an krystallisirter Kleesäure, sondern sie trocknet und verwittert auch schnell, ohne sich zu färben. Als das beste Verhältniß zur Darstellung der Kleesäure hat sich ergeben auf 1 Th. Zucker, welcher bei 100° getrocknet wurde, 8,25 Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht. Man kocht die Mischung bis auf den 6ten Theil ein und läßt krystallisiren. Man erhält als größtmöglichste Ausbeute zwischen 58 und 60 Procent des angewandten Zuckers an lufttrockner, schon krystallisirter Kleesäure.

Nach Schlesinger muß man die Kleesäure im fatiscirten Zustande immer sublimiren, wenn man über ihre völlige Reinheit sicher seyn will. Dies geschieht am besten in einem Kolben im Ölbade. Die Säure sublisch zwischen + 135° und + 163° ohne dabei zersetzt zu werden. Über + 170 zeigen sich Zersetzungsprodukte. Bei + 216 fängt die Säure an zu kochen, bei + 222° geht das Wasseratom der Säure auf einmal weg, und bei + 227 sublimiren sich große schöne Nadeln, die bei + 232° schmelzen und zersetzt werden. Diese Krystalle, die nicht weiter untersucht sind, kann man für wasserfreie Kleesäure halten, indessen ist diese noch unbekannt. Übrigens weichen diese Angaben über das Verhalten der Kleesäure bei der Sublimationswärme von den älteren bedeutend ab. Auch die aus klees. Blei dargestellte Kleesäure muß sublimirt werden, da sie einen kalihaltigen Rückstand hinterläßt. Durch Salpetersäure wird die reine Kleesäure nicht, wie man früher glaubte, zersetzt, denn aus der Mutterlauge kann der Überschuß an Salpetersäure durch Verdunsten entfernt werden, und die Kleesäure wird dadurch nicht zerstört.

Die Kleesäure zerfällt beim Kochen an der Luft in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Beim Erwärmen mit Braunstein oder andern Hyperoxyden werden diese zu Oxyden oder Oxydulen reduzirt, die sich mit einer Portion der Säure verbinden, während der abgegebene Antheil Sauerstoff eine andere Portion Kleesäure in Kohlensäure verwandelt. Von der Ameisensäure unterscheidet sich die Kleesäure dadurch, daß sie zwar ebenfalls wie diese das Gold und Silber aus ihren Auflösungen metallisch ausscheidet, aber auf die Platinauflösung keine Wirkung ausübt, aus welcher dagegen die Ameisensäure das Platin reduzirt. Eine wässerige Auflösung der Kleesäure erleidet weder bei Zutritt noch bei Abhaltung von Luft eine Zersetzung. Die Kleesäure bildet mit den Salzbasen einfach-, zweifach-

Digitized by Google

und vierfach-saure Salze. Die einfach kleesauren Alkalien sind leicht auflöslich, durch Aufnahme von noch 1 At. Kleesäure werden sie schwerer, einige andere kleesaure Salze aber ziemlich leicht auflöslich. Die schwer auflöslichen Salze werden beim Kochen mit kohlens. Natrum gänzlich zerlegt. Die zweifach kleesauren Alkalien lösen manche Metalloxyde auf, zum Theil krystallisirbare Doppelsalze gebend. Die wässerige Auflösung der reinen kleesauren Alkalien zersetzt sich nicht freiwillig. Die kleesauren Alkalien und alkalischen Erden verhalten sich beim Erhitzen auf die 1. B. S. 181 angegebene Weise. Sehr viele kleesaure Salze, deren Basis ein leicht reduzirbares Metalloxyd ist, zerlegen sich in der Hitze in reine Kohlensäure und Metall. Kleesaures Silber- und Queckſilberoxyd verpuffen. Alle kleesauren Salze entwickeln, mit Vitriolöl erhitzt, ohne sich zu schwärzen, Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Kleesaures Ammoniak gibt als Zersetzungsprodukt Oxamid (s. 2. B. S. 103). Kleesäure, mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Kohlensäure, ohne Bildung von Kohlenoxyd.

Kali bioxalicum. Oxalicum. Kleesalz. Formel: $\bar{O}2, KO + 3Aq$.

Statt diesem Salz kommt jetzt häufig das 4fach kleesaure Kali (Kali quadroxalicum) $= \bar{O}4, KO + 7Aq$ im Handel vor. Aus einer Auflösung des doppelt kleesauren Kalis in Salzsäure krystallisirt vierfach kleesaures Kali. Im Großen wird es erhalten, wenn man eine Auflösung des kohlens. Kalis mit Kleesäure sättigt und der filtrirten Lösung dreimal so viel in siedendem Wasser gelöste Kleesäure zusetzt, als zur Sättigung des kohlens. Kalis verbraucht worden. Man gießt beide Flüssigkeiten noch siedend heiß zusammen und läßt langsam erkalten. Nach 24 Stunden hat sich der größte Theil des Salzes auskrystallisirt, man trennt dasselbe von der Mutterlauge, aus welcher man durch weiteres Verdunsten noch mehr Salz erhält. Es beträgt nahe so viel als man Kleesäure angewandt hatte.

Das vierfach kleesaure Kali ($\bar{O}4, KO + 7Aq$) krystallisirt in farblos durchsichtigen, schiefen Octaedern, an welchen zwei Ecken abgestumpft sind; es ist in Wasser noch schwerer löslich als das zweifach kleesaure Kali, verliert bei 128° R. 4 At. Wasser (14 PC.), in höherer Temperatur verflüchtigt sich Kleesäure unter Zersetzung. Übrigens verhält es sich wie das zweifach kleesaure Kali. Die Auflösung beider Salze gibt mit Kalk, Baryt, Blei-, Silberoxyd und Queckſilberoxydulsalzen weiße, in Salpetersäure lösliche Niederschläge, mit Kupferammoniak einen blaßblauen Niederschlag; sie schlägt auch Gold aus seinen Auflösungen metallisch nieder.

Wenn von zwei gleichen Gewichts-Theilen des zweifach kleesauren Kalis der eine Theil geglüht und der Rückstand (kohlensaures Kali) der Auflösung des andern hinzugesetzt wird, so muß diese Auflösung alle saure Reaktion verlieren, geschieht dies nicht, so ist es kein zweifach kleesaures Kali, sondern das oben beschriebene vierfach kleesaure Salz.

Die Reinheit des Kleesalzes ist auf die 1. B. S. 187 angegebene Weise zu ermitteln. Wird es so lange geglüht, bis alle Säure zerstört ist, und der Rückstand in Wasser gelöst, so darf die Auflösung nach vorheriger

Digitized by Google

Sättigung mit Salzsäure in einer Auflösung von Chlorbaryum keine Trübung verursachen, sonst ist es mit einem schwefelsauren Salz verunreinigt.

Acidum phosphoricum. 1. B. 182. 2. B.

Harchand (Journ. f. pr. Ch. XVI. 375) und Deflalande (Ann. de Chim. et de Phys. Tr. Sec. I. p. 117) haben zweckmäßige Vorrichtungen angegeben, die wasserleere Phosphorsäure in größerer Menge zu bereiten, als es nach dem zeitherigen Verfahren der Fall war.

Über den Vorgang bei der Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor mittelst Salpetersäure haben Schönlein (Journ. f. prakt. Ch. XVI. S. 121) und Buchner jun. (Repert. 16. S. 215) Versuche angestellt. Sie fanden, wie auch schon im 1. B. S. 184 erwähnt wurde, daß bei der Oxydation des Phosphors zu Phosphors. durch Salpetersäure zwei Zeitpunkte eintreten, in denen salpetrige Säure in rothen Dämpfen entweicht. Der erste Zeitpunkt tritt bei der Auflösung des Phosphors ein, während desselben nur phosphorige Säure gebildet wird, der zweite bezeichnet den Übergang der vorhandenen phosphorigen Säure in Phosphorsäure. Man kann nach Buchner selbst große Quantitäten Phosphor auf einmal mit Salpetersäure in einer Retorte behandeln, ohne daß Gefahr dabei statt findet, nur muß man das Concentriren der Säure nicht zu lange in der Retorte selbst fortsetzen, sondern in einer offenen Schale beendigen. Es tritt nämlich der Fall ein, daß wenn die Phosphorauflösung bis auf weniger als die Hälfte ihres Volumens abgedampft ist, erneuertes Aufschäumen und die abermalige Entweichung salpetriger Säure so heftig erfolgt, daß die Flüssigkeit aus der Retorte überzusteigen droht. Daß die phosphorige Säure so lange neben einem unzersetzten Antheil Salpetersäure bestehen kann, sucht Buchner dadurch zu erklären, daß sie in dieser Flüssigkeit mit einer der Säuren des Stickstoffs zu einer Doppelsäure verbunden sey, welche sich erst bei einer gewissen Concentration und Temperatur oder bei einem gewissen Wassergehalt zersetzt. Geißler (Archiv. d. Pharm. XIX. S. 313) hat gefunden, daß die zur vollkommenen Oxydation des Phosphors nöthige Menge Salpetersäure weder vorher zu berechnen, noch durch Erfahrung festzustellen ist, da hier Umstände einen Einfluß ausüben, deren Herbeiführung oder Beseitigung nicht in der Gewalt des Arbeiters steht; namentlich liegt ein Hauptgrund dieser Verschiedenheit in dem Entweichen von unzersetzter Salpetersäure während der Arbeit, welches selbst dann noch statt findet, wenn der Phosphor schon aufgelöst ist. So waren 13 Unzen Salpetersäure von 1,205 sp. G. zur Umwandlung von 1 Unze Phosphor in vollkommene Phosphorsäure ausreichend, zuweilen mußten aber auch 15—18 Unzen verwandt werden. Der Phosphor kommt zuweilen mit Eisen verunreinigt vor, welches dann auch in die Säure mitübergeht. Durch mehrmalige Digestion des Phosphors mit sehr verdünnter Salpetersäure bei einer Temperatur, in welcher der Phosphor schmilzt, kann jedoch der Eisengehalt ganz entfernt werden.

Digitized by Google

Zu S. 185. Bereitung der Phosphorsäure aus phosphorsaurer Kalkerde nach Wackenroder. (Arch. d. Pharm. 27. S. 33.)

Zweihundert Grammen gepulverte weiße Knochen werden mit 1500 Gr. Wasser in einer Porcellanschale angerührt. Man fügt alsdann 150 Gr. engl. Vitriolöl, das vorher mit 1 Theil des vorgeschriebenen Wassers gemischt werden kann, hinzu. Hat das Gemisch 12 Stunden lang gestanden, so wird es eine halbe Stunde lang digerirt und das dabei verdampfende Wasser nach dem Augenmaße, gewöhnlich mit 200 Gr., ersetzt. Hierauf wird der Brei noch warm auf ein leinenes Tuch gegeben und mit den Händen ausgepreßt. Der erdige Rückstand wird mit 200 Gr. Wasser ausgewaschen. Die trübe Flüssigkeit, nach dem Filtriren 1500—1520 Gr. wiegend, wird durch ¼ Stunde lang hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von etwa vorhandenem Arsenik befreit, dann bis zu 400 Gr. verdampft, wo sich nach dem Erkalten etwa nur 2—3 Gran phosphors. und schwefelsaure Kalkerde abscheiden. Es ist daher zweckmäßig, die Flüssigkeit ohne Unterbrechung bis zu 150 Gr. abzudampfen, wo sie syrupdick und nach dem Erkalten breiartig erscheint. Sie wird jetzt in einer Flasche mit der doppelten Menge (320) Alkohol von 84 PC. vermischt und unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang in der verstopften Flasche stehen gelassen. Hierauf wird schnell colirt, der Rückstand mit 30 Gr. Alkohol abgewaschen und die weingeistige Lösung der Phosphorsäure schnell durch weißes Papier filtrirt. Der ausgepreßte Rückstand, in 1¼ phosphorsaurer Kalkerde, wenig phosphors. Bittererde und Gyps bestehend, wiegt etwa 45 Gr.; wird derselbe mit kohlens. Natrum bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaktion in der Wärme versetzt, so hinterbleibt basisch phosphors. Kalk, und durch Krystallisation erhält man noch 45—50 Gr. gutes phosphors. Natrum als Nebenprodukt. Aus der 400 Gr. wiegenden weingeistigen Lösung der Phosphorsäure gewinnt man den Alkohol durch Destillation wieder, der Rückstand in der Retorte, etwa noch 160 Gr. betragend, wird in einer Porcellanschale bis auf 56 Gr. eingedampft, die jetzt syrupartig erscheinende und bräunlich oder schwarz gefärbte Flüssigkeit wird mit 84 Gr. Wasser verdünnt, kurze Zeit mit frisch geglühter Holzkohle digerirt, dann filtrirt, wo sie farblos durchläuft. Die so erhaltene Säure trübt sich beim Vermischen mit dem 4fachen Volumen Alkohols von 84 PC.; Chlorbaryum bringt beinahe keine Trübung hervor; dagegen wird sie von Kleesäure stark getrübt, auch erzeugt hinzugefügtes Ammoniak einen Präcipitat; schwefelwasserstoffsaures Ammoniak zeigt Eisen an durch einen grünlich grauen Niederschlag. Beim Kochen mit essigsaurem Natrum fällt weißes phosphors. Eisenoxyd nieder. Man kann jedoch die Säure leicht zu einem solchen Grad der Reinheit bringen, daß sie dem Acid. purum kaum nachsteht. Zu diesem Zweck läßt man die Säure bis zur Syrupsconsistenz verdampfen, schüttelt sie abermals mit 240 Gr. Alkohol und verfährt wie bei der ersten Reinigung. Man erhält etwa 115 Gr. Säure, die nur Spuren von Talkerde und Eisenoxyd, und meistens keine Spur von Kalk und Schwefelsäure enthält.

Digitized by Google

Wie im 2. B. S. 811 erwähnt wurde, hat Graham gezeigt, daß es drei Modifikationen von Phosphorsäure gibt, daß aber ihr Unterschied blos in einem verschiedenen Wassergehalt begründet ist. Wir haben daher drei verschiedene Hydrate der Phosphorsäure zu unterscheiden.

Das Hydrat der gewöhnlichen, auf nassem Wege erhaltenen Phosphorsäure enthält 3 At. Wasser = P2O5,3H2O. Man erhält es als einen dicken Syrup, wenn die wässerige Phosphorsäure bei einer 180 C. nicht übersteigenden Temperatur so lange verdunstet wird, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt werden kann. Es krystallisirt auch in farblosen, durchsichtigen, sehr zerfließlichen Krystallen, wenn eine concentrirte Auflösung der Säure in Wasser einem mäßigen Kältegrad ausgesetzt, oder mehrere Tage im luftleeren Raum über Vitriolöl stehen gelassen wird. Die Auflösung dieses Hydrats bringt in Eiweißsolutionen keinen Niederschlag hervor, mit Ammoniak gesättigt schlägt es die Silbersalze gelb nieder. Die Salze, welche es mit den Basen bildet, enthalten unter allen Umständen 3 At. Basis. Die der schweren Metalloxyde enthalten 3 At. firer Basis, in ihren Verbindungen mit Alkalien nimmt sie vom Alkali entweder 3 At. Alkali, oder 2 At. Alkali und 1 At. Wasser, welches die Stelle des dritten At. firer Basis vertritt; diese beiden Verbindungen reagiren alkalisch; ihre sauren Salze mit alkalischer Basis enthalten 1 At. firer Basis und 2 At. Wasser, welche die Stelle der fehlenden 2 At. firer Basis vertreten. Nur die alkalischen Salze sind im Wasser löslich, sie verursachen in Auflösungen schwerer Metalloxyde Niederschläge, welche Verbindungen sind von 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. firer Basis. Enthielt das präcipitirende phosphorsaure Alkali 3 At. Alkali, so ist die Flüssigkeit nach der wechselseitigen Zersetzung neutral; enthielt es 2 oder 1 At. Alkali und 1 oder 2 At. Wasser, so ist die Flüssigkeit nach der Zersetzung sauer. Die Salze der Phosphorsäure, welche 3 At. firer Basis enthalten, werden beim Glühen nicht verändert, die andern verwandeln sich in diejenigen phosphors. Salze, welche die beiden andern Hydrate mit den Basen bilden. Berzelius nennt die Phosphorsäure mit 3 At. Wasser ePhosphorsäure; sie ist auch Paraphosphorsäure genannt worden. (S. 811. 2. B. ist jedoch mit diesem Namen das 2te Hydrat, die Pyrophosphorsäure, bezeichnet worden.)

Das Hydrat der Phosphorsäure mit 2 At. Wasser (P2O5, 2H2O) bleibt zurück, wenn eine wässerige Auflösung des vorigen Hydrats (ePhosphorsäure) verdampft und die Erhitzung dabei bis zu einer Temperatur von 213° gesteigert wird. Berzelius nennt dieses Hydrat bPhosphorsäure, auch ist es Pyrophosphorsäure genannt worden. Die Auflösung desselben schlägt die Eiweißauflösung nicht nieder, in Silberauflösung getröpfelt erzeugt es einen weißen erdigen Präcipitat. Wenn sich die Säure mit Basen verbindet, so wird ihr Hydratwasser entweder ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Menge firer Basis vertauscht. Die auflöslichen Salze dieser Säure, welche 2 At. firer Basis enthalten, sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; sie werden gebildet entweder durch un-

Digitized by Google

mittelbares Zusammenbringen der Säure und der Base, oder durch Glühen eines phosphorsauren Salzes c, welches 2 At. ihrer Basis und 1 At. flüchtiger Basis (Wasser) enthält, wo die flüchtige Basis ausgetrieben und das phosphorsaure Salz in pyrophosphorsaures verwandelt wird, welches beim Auflösen im Wasser das At. Wasser nicht wieder aufnimmt. Durch Schmelzen eines pyrophosphorsauren Salzes mit einem Überschuß von Alkali, oder durch Kochen mit einer starken Säure, geht es in gewöhnliches c phosphorsaures Salz über.

Das erste Hydrat der Phosphorsäure mit 1 At. Wasser (P_2O_5, H_2O) wird durch anhaltendes Rothglühen der b Phosphorsäure erhalten; letztere verliert dabei 1 At. Wasser. Dieses Hydrat ist eine farblose, durchsichtige, glasartige Masse (Acidum phosphoricum glaciale. 1. B. S. 187) von 2 spec. Gew., in schwacher Rothglühhitze schmelzend, verflüchtigt sich in der Weißglühhitze in verschlossenen Gefäßen, in offenen schon bei schwacher Rothglühhitze, in dicken weißen Dämpfen davon gehend. Berzelius nennt dieses Hydrat a Phosphorsäure, Graham hat es Metaphosphorsäure genannt. Die durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft oder in Sauerstoffgas erhaltene feste Phosphorsäure ist wasserfreie Metaphosphorsäure. Die Auflösung der Metaphosphorsäure coagulirt Eiweißlösung in dicken weißen Flocken, bringt in Barytsalzen einen opalweißen flockigen, in Silbersalzen einen weißen, in der Wärme klebrigen Niederschlag hervor. Die metaphosphorsauren Salze enthalten alle nur 1 At. Base; die alkalischen Salze dieser Säure werden gebildet durch Glühen der entsprechenden sauren b und c phosphorsauren Salze, wobei im ersten Fall 1, im zweiten 2 At. basisches Wasser entweichen. Das zurückbleibende Salz gibt mit Wasser eine neutrale Auflösung, und durch Zersetzung mit den Salzen der schweren Metalloxyde erhält man Niederschläge, welche ähnlich zusammengesetzt sind. Das metaphosphorsaure Baryt- und Kalksalz ist in einem Überschuß des metaphosphorsauren Alkalis leicht löslich. Aus diesem Grund erhält man aus kalkhaltiger geglühter Phosphorsäure nach Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von einem löslichen Kalksalz sogleich keinen Niederschlag, wohl aber nach einiger Zeit, wenn die Metaphosphorsäure allmählig in eine der beiden andern Modifikationen übergegangen ist (vgl. 1. B. S. 189). Daß sowohl die Pyrophosphorsäure, als auch die Metaphosphorsäure, in Wasser gelöst, nach einiger Zeit in gewöhnliches Phosphorsäurehydrat mit 3 At. Wasser übergehen, ist 2. B. S. 312 erwähnt worden.

Peligot (Journ. f. prakt. Ch. XX. S. 506) bemerkte, daß sich in einer Flasche mit syrupdicker Phosphorsäure nach langer Zeit an der Oberfläche derselben eine Schicht von Krystallen und auf dem Boden eine körnig krystallinische, dem Traubenzucker ähnliche Masse gebildet hatte. Die dazwischen befindliche Schicht von syrupdicker Säure hatte ein spec. Gew. von 1,7. Die oberen regelmäßigen Krystalle entsprachen dem Hydrat mit 3 At. Wasser, sie brachten, in Wasser gelöst und durch ein Alkali gesättigt, in Silber-

Digitized by Google

salpeterlösung einen reinen gelben Niederschlag hervor. Die Krystalle auf dem Boden der Flasche entsprachen dem Hydrat mit 2 At. Wasser, sie fällten, im Wasser gelöst, das neutrale salpeters. Silberoxyd unmittelbar weiß.

Acidum phosphorosum. 1. B. S. 190.

Die phosphorige Säure hat die Eigenschaft, durch schweflige Säure, besonders in der Wärme, in Phosphorsäure umgewandelt zu werden, und zwar in Folge einer Wasserzersetzung, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und wechselseitiger Zersetzung dieses Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure in Wasser und Schwefel. Vermischt man phosphorige Säure mit einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser und erwärmt, so entsteht sogleich eine starke Trübung von gefälltem Schwefel. Da die officinelle Phosphorsäure öfters phosphorige Säure enthält, so ist die schweflige Säure ein sehr gutes Erkennungsmittel für dieselbe. Enthält sie dann zugleich arsenige Säure, so wird sie gelb von gefälltem Schwefelarsenik. (Annal. d. Ch. et Pharm. 39. S. 252).

Ammoniacum phosphoricum. Phosphorsaures Ammoniak.

Man sättigt eine concentrirte Auflösung von Phosphorsäure mit kohlensaurem oder Ätzammoniak, filtrirt, dampft ab, ersetzt das beim Verdampfen verflüchtigte Ammoniak durch frisches, und läßt in der Kälte krystallisiren. Es bildet große wasserhelle Krystalle, schmeckt kühlend, salzig, stechend, verwittert oberflächlich an der Luft, und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Ammoniak. In der Glühhitze verwandelt es sich, das Ammoniak vollständig verlierend, in Phosphorsäurehydrat. Löst sich in 4 kaltem, in weniger heißem Wasser auf. Das 1. B. S. 193 erwähnte schmelzbare Harnsalz ist ein Doppelsalz, bestehend aus phosphors. Natrum und phosphors. Ammoniak. Das phosphors. Ammoniak wird nur noch selten als Arzneimittel angewendet.

Saures phosphorsaures Ammoniak entsteht, wenn man wässeriges Ammoniak so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit stark Lakmus röthet und nicht mehr den salzsauren Baryt fällt.

Pyrophosphorsaures Ammoniak und metaphosphorsaures Ammoniak ist blos in der Auflösung bekannt.

Das phosphorsaure Kali findet in der Medicin keine Anwendung.

Natrum phosphoricum. Phosphorsaures Natrum. 1. B. S. 191.

Die 3 Hydrate der Phosphorsäure (s. Acid. phosphor.) geben zur Entstehung dreier Klassen von phosphorsauren Salzen Veranlassung. Die Phosphorsäure im ersten Hydrat verbindet sich nur mit 1 At. Base, die im 2ten Hydrat mit nicht mehr als 2 At. Base und die im 3ten Hydrat mit 3 At. Base. Das officinelle phosphorsaure Natrum ist ein Salz der letzten Ordnung, es enthält auf 1 At. Phosphorsäure 2 At. Natrum und 1 At. Wasser, welches die Stelle des 3ten At. Natrums vertritt. Außer diesem basischen Wasser enthält es noch 24 At. Krystallwasser, die es bei einer

Digitized by Google

Wärme, die den Kochpunkt des Wassers noch nicht erreicht, fahren läßt. Aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt es bei einer Temperatur, die nicht unter + 31° sinkt, in Säulen mit nur 16 At. Krystallwasser, die ebenfalls bei 80 R. entweichen. Das Atom basische Wasser dieses Salzes kann durch 1 At. Natrum ersetzt werden, wenn man der Auflösung desselben Ätznatrum zusetzt und abdampft, wo sogenanntes basisch-phosphorsaures Natrum mit 3 At. fixer Basis krystallisirt. Beide Salze, das mit 2 und das mit 3 At. Natrum, geben mit Metallsalzen unlösliche Salze, welche ebenfalls 3 basische sind. Wird z. B. das Natrumsalz mit 3 At. Natrum zu einer Silbersalpeterauflösung gesetzt, so fällt gelbes phosphorsaures Silberoxyd = P2O5, 3AgO nieder und die überstehende Flüssigkeit ist neutral. 1 At. des phosphors. Natrums zerlegt sich mit 3 At. des Silbersalzes in 1 At. phosphors. Silberoxyd (dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd) und 3 At. salpeters. Natrum. Dagegen ist die Flüssigkeit sauer, wenn das Silbersalz durch das phosphors. Natrum mit 2 At. Natrum und 1 At. basischem W. präcipitirt wird, weil in diesem Fall die 2 At. Natrum nur 2 At. Salpetersäure sättigen können, das At. basische Wasser aber die sauren Eigenschaften des 3ten Atoms Salpetersäure nicht aufzuheben vermag. Das officinelle phosphorsaure Natrum verliert in der Glühhitze sein basisches Wasser und verwandelt sich in b phosphorsaures Natrum (pyrophosphorsaures), welches auf 1 At. Säure 2 At. Natrum enthält. Dieses Salz wird auch unmittelbar erhalten durch Sättigung der b Phosphors. mit Natrum. Seine Auflösung präcipitirt die Silberauflösung weiß. Es zersetzt 2 At. Silbersalz und liefert 1 At. pyrophosphorsaures Silberoxyd (zweibasisches phosphorsaures Silber) und 2 At. salpeters. Natrum. Hier ist unter den Produkten kein Salz, welches Wasser zur Base hat, vorhanden, deshalb bleibt die Flüssigkeit nach der Präcipitation neutral. Das b phosphorsaure Natrum wird durch Kochen mit starken Säuren in gewöhnliches phosphorsaures (e phosphors.) Natrum verwandelt.

Das gewöhnliche phosphorsaure Natrum kann noch einmal so viel Phosphorsäure aufnehmen, als es schon enthält; die Lösung gibt verdunstet große regelmäßige Krystalle von sogenanntem saurem phosphorsaurem Natrum, welches Salz auf 1 At. Säure nur 1 At. Natrum aber 2 At. basisches Wasser und außer diesen noch 2 At. Krystallwasser enthält, letztere verliert es bei 100° C. Die 2 At. basisches Wasser kann es aber gegen andere Basen austauschen, daher es dann auch in salpetersaurer Silberauflösung den gelben Niederschlag von dreibasischem phosphors. Silberoxyd erzeugt. In einer Hitze von 200° geht dieses saure phosphors. Natrum, 1 At. basisches Wasser verlierend, zuerst in b phosphorsaures Natrum und hierauf beim fernern Erhitzen bis zum Glühen, wo auch das 2 At. Wasser entweicht, in a phosphorsaures (metaphosphorsaures) Natrum über. Das geglühte a phosphorsaure Natrum ist in Wasser völlig unlöslich, wird es aber in noch stärkerer Hitze zu einem klaren farblosen Glas geschmolzen, so hat es seine Löslichkeit in so hohem Grad wieder erlangt, daß es so-

Digitized by Google

gar an der Luft zerfließt. Die Lösung desselben ist neutral, sie gibt, da das metaphosphorsaure Natrum gleich den schwefelsauren, salpetersauren u. s. w. Salzen, ein einbasisches Salz ist, mit 1 At. Silbersalpeter einen weißen Niederschlag von 1 At. metaphosphorsaurem Silberoxyd (einbasisches phosphorsaures Silberoxyd) und die überstehende Flüssigkeit enthält 1 At. salpetersaures Natrum. Die Lösung des a phosphorsauren Natrums bildet beim Verdunsten zuerst eine klebrige, terpentinartige Masse, und bei weiterem Eintrocknen einen durchsichtigen gummiartigen Körper, welcher bei weiterem Erhitzen zuerst in die unlösliche und dann in die lösliche Modification übergeht.

Wenn man anstatt des salpetersauren Silberoxyds salpetersaures Bleioxyd ähnlichen Zersetzungen unterwirft, so erhält man auf gleiche Weise ein dreibasisches, zweibasisches oder einbasisches Bleisalz, und diese Salze geben, wenn sie durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, resp. das dritte, zweite oder erste Hydrat der Phosphorsäure. Es ist zu beachten, daß der Schwefelwasserstoff ein Äquivalent Wasser bildet, indem gleichzeitig ein Äquivalent Schwefelblei niederfällt. In dem a phosphorsaure Bleioxyd ist nur ein Äquiv. Bleioxyd vorhanden, es kann nur ein Äquiv. Wasser gebildet werden, wenn aber zwei oder drei Äquivalente des Oxyds vorhanden sind, so werden auch zwei oder drei Äquivalente Wasser entstehen; es wird also, im Allgemeinen, die Phosphorsäure mit eben so viel Äquivalenten Wasser verbunden zurückbleiben, als sie früher Äquivalente Bleioxyd besaß. Bei keiner Zerlegung dieser Art findet eine Umänderung der einen Classe der phosphorsauren Salze in die andere statt, da die Zerlegungen immer wechselseitig vor sich gehen und die Produkte neutral sind. Wenn man ein Äquiv. wasserfreier Phosphorsäure, oder irgend eines Phosphorsäurehydrats (1) mit einem Äquivalent Natrum oder kohlens. Natrum bei einer Temperatur erhitzt, welche noch ein wenig unter der Rothglühhitze liegen kann, so entsteht a phosphorsaures (metaphosphors.) Natrum; (2) mit 2 Äquivalenten Natrum bildet sich b phosphorsaures Natrum; (3) mit drei Äquivalenten Natrum entsteht gewöhnliches c phosphorsaures Natrum (s. Grahams Lehrbuch der Chem.).

Calcaria phosphorica. Kohlensaure Kalkerde. Formel:

$$3\,CaO + 5P2O5.$$

Die Kalkerde bildet mit der Phosphorsäure mehrere Verbindungsstufen, nemlich basische, neutrale und saure, von denen aber nur eine im unreinen Zustande, die Knochenerde, Cornu cervi ustum (1. B. S. 478) officinell ist.

Doppelt phosphorsaure Kalkerde war vormals im verglasten Zustand als kalkhaltige b Phosphorsäure gebräuchlich. Sie wurde erhalten durch Digestion von 5 Th. gebrannten Knochen mit 3 Th. Schwefelsäure, wodurch nur $\frac{2}{3}$ des darin enthaltenen Kalks als Gyps abgeschieden wurden. Diese saure phosphors. Kalkerde enthält auf 1 At. Phosphorsäure 1 At. Kalkerde und 2 At. Wasser, sie erleidet durch Ätzammoniak, Alkohol und Schwefel-

Digitized by Google

säure reichliche Trübung, gibt beim Verdunsten einen unkrystallisirbaren, zerfließlichen sehr sauren Syrup und verwandelt sich in der Glühhitze, ohne hierbei etwas anderes als Wasser zu verlieren, durch Übergang in a phosphorsaures Salz in ein farbloses sehr durchsichtiges vollkommen geschmackloses und unlösliches Glas. (Zusammenstellung einiger neuern Untersuchungen über die Knochen Pharm. C. B. 1843 S. 65).

Cuprum phosphoricum, Phosphas cupricus. Phosphorsaures Kupfer. $3CuO,P2O5 + Aq.$

Man bereitet dieses Salz durch Niederschlagen der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds mit phosphorsaurem Natrum, Aussüßen und Trocknen des Präcipitats. Es ist von blaßgrüner Farbe, unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren, färbt sich in der Hitze, sein Wasser verlierend, braun, und verwandelt sich, mit Kohle geglüht, in Phosphorkupfer.

Ferrum phosphoricum. 1. B. S. 193.

Plumbum phosphoricum. 2. B. S. 423.

Diese 3 phosphorsauren Metallsalze werden als Arzneimittel angewendet, vorzüglich wird das Kupfersalz als ein sehr milde wirkendes Kupferpräparat gerühmt.

Acidum succinicum. Bernsteinsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_4H_4O_3 = \dot{S}$.

„ „ sublimirten Säure: $2\dot{S} + Aq.$

„ „ krystallisirten Säure: $\dot{S} + Aq.$

Darstellung, Eigenschaften und Gütekennzeichen der Bernsteinsäure sind im 1. B. S. 196 und 2. B. S. 313 beschrieben worden.

Bernsteinsäure entsteht durch Oxydation von Talg und Margarinsäure vermittelst Salpetersäure. Auch hat man sie im alten, sehr sauer reagirenden Oleum Cumini und im Harz einiger Coniferen angetroffen.

Die unreine Säure läßt sich sehr leicht reinigen, wenn man sie, nach vorherigem Trocknen, in einer zu ⅔ damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterwirft. Im Anfang geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Öl über, später kommt farblose, oder kaum gelblich gefärbte Säure. Die destillirte Säure wird zum 2ten mal in Wasser umkrystallisirt. Sie ist dann Bernsteinsäurehydrat, welches sich in 2 Th. kochendem und in 5 Th. kaltem Wasser auflöst. Die verdünnte Auflösung zersetzt sich bei längerem Stehen und schimmelt. Das sublimirte Hydrat und die wasserfreie Säure sind schwerer auflöslich. Wird die Bernsteinsäure mit Kalihydrat geschmolzen, so setzt sie sich in Kleesäure um. Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäurehydrat, so verbinden sich beide, es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure.

Die Bernsteinsäure ist zeithero zu den einbasischen Säuren gezählt worden. Fehling hält sie für eine dreibasische Säure, zusammengesetzt

Digitized by Google

nach der Formel $C_8H_6O_5 + 3Aq$. Das bei 22° getrocknete basisch bernsteinsaure Bleioxyd gab die Formel $C_8H_6O_5 + 3PbO$.

Die bernsteinsauren Salze sind meistentheils krystallisirbar, die der Alkalien und alkalischen Erden sind theils leicht, theils ziemlich leicht auflöslich, die der Metalloxyde schwer oder ganz unauflöslich, sie werden aber von Essigsäure aufgelöst. Die wässerige Lösung der Alkalisalze erleidet bei völliger Reinheit nicht leicht eine freiwillige Zersetzung. Erhitzt schmelzen die bernsteinsauren Salze wenig oder gar nicht, verbreiten keinen starken Geruch, verbrennen mit schwacher Flamme und verkohlen nicht stark. In der trocknen Destillation wird die Säure der bernsteinsauren Salze, weil die Basen ihre Verflüchtigung verhindern, in brenzliches Öl, Wasser, Essigsäure, Succion und Gasarten zerlegt.

Bernsteinsaures Äthyloxyd, Bernsteinäther, bildet sich beim Erhitzen von Alkohol mit Bernsteinsäure und Vitriolöl. Durch Behandlung des Bernsteinäthers mit Ätzammoniak verwandelt sich ersterer in Succinamid, das die Bestandtheile von 2 At. Wasser weniger enthält als das bernsteinsaure Ammoniak.

Acidum sulphuricum. Schwefelsäure SO_3. 1. B. S. 201. 2. B. S. 814.

Schwefelsäure stellt Thaulow (Br. Archiv 26, 165) durch Glühen des schwefels. Kalks mit Kohle dar. Das sich hierbei erzeugte Schwefelcalcium wird in Wasser vertheilt und das kohlensaure Gas, welches sich bei dem folgenden Glühen von Kohle mit Gyps entwickelt, in das Schwefelcalcium geleitet. Das durch die Kohlensäure aus dem Schwefelcalcium entwickelte Schwefelwasserstoffgas wird in der Bleikammer verbrannt, und die erzeugte schweflige Säure wie gewöhnlich zu Schwefelsäure oxydirt.

Zur Theorie der Schwefelsäurefabrikation. (1. B. S. 202).

Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich mit Stickstofforydgas zu einer weißen, aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse, welche sich rasch und unter Entwicklung von Stickgas in Wasser zu wässeriger Schwefelsäure auflöst. Das schwefelsaure Stickoxyd verbindet sich mit gewässerter Schwefelsäure gleichfalls zu einem krystallinischen Körper. Auf dieser Verbindung beruht die Darstellung des englischen Vitriolöls. In der Bleikammer mengen sich schwefligsaures Gas, salpetrigsaurer Dampf, welcher aus dem Stickstofforydgas und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Die schweflige Säure wird durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure zu Schwefelsäure oxydirt, es entsteht eine krystallinische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weißen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt, und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwicklung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von neuem salpe-

Digitized by Google

trigsauren Dampf, welcher eine neue Menge schwestigsaures Gas zu der krystallinischen Verbindung verdichtet u. s. f. Die Bildung der krystallinischen Verbindung wird nach Prevostaye (B. Repert. 23. S. 98) sehr befördert, wenn, wie es von den Fabrikanten geschieht, der Boden der Kammer mit schon fertiger Schwefelsäure bedeckt wird.

Verbindungen der Schwefelsäure.

Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich mit electronegativen Chloriden, und diese geben zur Bildung anderer Verbindungen Veranlassung.

Die Schwefelsäure gibt mit dem Wasser 4 verschiedene Hydrate.

Erstes Hydrat (2 SO3 + Aq.) sind die bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls nach der wasserfreien Schwefelsäure erscheinenden, bereits im 1. B. S. 204 erwähnten eisähnlichen Krystalle, welche auch aus Vitriolöl bei einer Temperatur unter 0 anschießen, an der Luft weiße Dämpfe verbreiten und nach sorgfältiger Trennung von dem noch flüssigen Theil bei 12—15° fest bleiben. Das nordhauser Vitriolöl ist ein Gemenge des ersten Hydrats mit dem zweiten, welches bei 40—50° in sich entwickelnde, bisweilen 25 PC. betragende trockne Säure und in zurückbleibendes gemeines Vitriolöl (2tes Hydrat) zerfällt.

Das zweite Hydrat, gemeines Vitriolöl, concentrirte Schwefelsäure, ist sowohl das eben erwähnte, von seiner wasserleeren Säure befreite nordhauser Vitriolöl, als auch die bis zu dem Punkt verdunstete englische Schwefelsäure, wo sie anfängt, sich in weißen Nebeln zu verflüchtigen. Es ist die innigste Verbindung zwischen Schwefelsäure und Wasser.

Das dritte Hydrat, Eisöl genannt, = SO3 + 2Aq gefriert schon bei 0 (s. 1. B. S. 205). Es verliert bei 150 R. kein Wasser, über 160° gibt es als Destillat ein Hydrat mit 3 At. Wasser und das erste Hydrat bleibt im Rückstande. Von den 2 At. Wasser, welches diese Säure enthält, ist das eine At., das Hydratwasser, fester gebunden, als das andere, das Halbhydratwasser. Verbindet man die Säure mit manchen neutralen schwefelsauren Salzen, so wird blos das Halbhydratwasser abgeschieden, manche starke Basen scheiden aber beide Atome bei der Neutralisation ab, z. B. Kalkerde.

Das vierte Hydrat SO3 + 3Aq erhält man durch Vermischen des 2ten Hydrats mit 37 Th. Wasser; bei seiner Bildung findet die stärkste Verdichtung statt. Das spec. Gew. desselben ist 1,632; über dem Siedpunkt des Wassers erhitzt, gibt es bis zur Gränze des vorigen Hydrats nur Wasser ab.

Zusatz zu S. 205. Eigenschaften der Schwefelsäure.

Die concentrirte Schwefelsäure verdunstet in trockner Luft nicht unbeträchtlich, wie Vogel (s. Journ. f. prakt. Chemie XXVII. S. 368) durch Versuch ermittelt hat. Er brachte in eine mittelst Chlorcalcium ausgetrocknete kleine Glocke wasserfreies Chlorbaryum und Schwefelsäure in angemessener Entfernung von einander, und fand nach einigen Tagen das Chlor-

Digitized by Google

barium durch Schwefelsäure verunreinigt. Wird engl. Vitriolöl von 1,8435 sp. G. in einer Retorte mehrere Tage in einer Temperatur erhalten, die nicht ganz bis zum Siedpunkt steigt, so geht zuerst verdünntere Säure über, die am zweiten Tag 1,43 zeigt, dann am dritten eine rauchende, beim Erkalten krystallisirende Säure und der Rückstand, welcher 1,85 zeigt, raucht. (Gmelin Pogg. 2, 419.) Als Heß von 10 Pfd. Säure 6 ℥ überdestillirt hatte, krystallisirte im Retortenhals eine Säure von 13,73 PC. Wassergehalt.

Die Verunreinigungen der käuflichen Schwefelsäure und die Mittel, solche zu entdecken, sind im 1. B. S. 210 und 2. B. S. 815 angegeben worden. In der engl. Schwefelsäure kommt in der Regel nicht Salpeter- oder salpetrige Säure vor, sondern Stickoxyd. Destillirt man solches Vitriolöl, so gehen zuerst ℥ frei von Stickoxyd über, welche sich daher nicht mit Eisenvitriol röthen. Das folgende hält immer mehr Stickoxyd, aber der Rückstand ist so reich daran, daß er beim Zusatz von Wasser reichlich Stickoxydgas entwickelt, und zwar, wenn die Luft abgehalten wurde, farbloses. Verdünnt man ein stickstoffhaltendes Vitriolöl mit Wasser bis zu 1,2 sp. G., so verliert es beim Einkochen bis zur Stärke des Vitriolöls alles Stickoxyd. Daher müßte auch das in der Bleikammer erzeugte Sauerwasser (verdünnte Schwefelsäure) beim Einkochen das darin enthaltene Stickoxyd verlieren; aber theils wird es fortwährend in die Platinretorte gelassen, welche bereits conceutrirtere Schwefelsäure enthält; theils wird oft hinterher zum Vitriolöl etwas Salpetersäure gefügt, um dasselbe braunfärbende organische Stoffe zu zerstören.

Salpetersäure im Vitriolöl läßt sich von der salpetrigen Säure und vom Stickoxyd dadurch unterscheiden, daß solches Vitriolöl, mit Wasser und Salzsäure versetzt, beim Kochen Goldblättchen auflöst; es zerstört auch, mit Wasser verdünnt, beim Kochen die blaue Farbe der Indiglösung. Es läßt bei der Destillation zuerst die Salpetersäure übergehen, hierauf folgt reines Vitriolöl, und zuletzt solches, welches Stickoxyd oder salpetrige Säure aufgelöst enthalten kann.

Die Reinigung der Schwefelsäure von den Oxyden des Stickstoffs kann, ausser den bereits 2. B. S. 816 angegebenen Mitteln, nach Pelouze (Ann. Chim. Phys. 77, 52) auch dadurch geschehen, daß man das Vitriolöl mit einer durch vorläufige Proben bestimmten, $\frac{1}{10}$ bis höchstens ¼ PC. betragenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, wobei sich das Ammoniak mit dem Stickstoff oder der Salpetersäure in Wasser und Stickgas zersetzt. — Rose erhitzt das mit der doppelten Wassermenge verdünnte Vitriolöl in einer Retorte, bis Schwefelsäure überzugehen anfängt.

Anderweitige Verbindungsstufen des Schwefels mit Sauerstoff.

1.) Unterschweflige Säure, Schwefeloxyd, geschwefelte schweflige Säure. S202. 1. B. S. 214.

Digitized by Google

Man kann die unterschweflige Säure aus schwefliger Säure + Schwefel zusammengesetzt betrachten, da sich dieselbe, wenn sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgetrieben wird, in diese Bestandtheile zerlegt. Bei der großen Neigung der schwefligen Säure, sich auf Kosten des Sauerstoffs anderer Substanzen höher zu oxydiren, hat man an den unterschwefligen Salzen eine Verbindung, welche die Stelle des Schwefelwasserstoffs zur Fällung der Metallauflösungen vertreten kann. Die schweflige Säure spielt die Rolle des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff, und der dazugehörige Schwefel im Momente der gleichzeitigen Ausscheidung vertritt vollkommen den im Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefel; er vereinigt sich nemlich mit dem durch die schweflige Säure desoxydirten Radikal zu einem Schwefelmetall. Versetzt man z. B. eine Auflösung eines neutralen arsenikſauren Salzes mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrum im Überschuß, so läßt sich die Mischung bis zum Kochen erhitzen, ohne daß eine sichtbare Veränderung eintritt, setzt man aber sodann Salzsäure hinzu, so wird augenblicklich das Arsenik als Arsenikſulfid niedergeschlagen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Zersetzung zwar langsamer, ist aber ebenfalls vollständig. (Himly Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 150.)

Die unterschwefligsauren Salze bilden sich, wenn man ein wässeriges schwefligsaures Alkali mit Schwefel kocht, der reichlich gelöst wird, oder wenn man die Lösung eines Schwefel-Alkalimetalls mit schwefliger Säure so lange versetzt, bis die Farbe verschwunden ist. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel getrennte Flüssigkeit wird dann zur Syrupsdicke verdampft und zur Krystallisation hingestellt.

Capann (Journ. f. praktische Chemie XXI. S. 313) gibt folgende einfache Bereitungsart des unterschwefligsauren Natrums an: Eine verdünnte Lösung von Natrumhydrat wird kochend mit Schwefel gesättigt. Darauf leitet man schwefligsaures Gas in dieselbe, bis nur noch ein geringer Theil von Na S5 unzersetzt übrig ist. Man erkennt dieses, wenn eine kleine Portion der Flüssigkeit nach dem Filtriren nur blaßgelb ist. Dann wird sie filtrirt und kochend bis zur Syrupsdicke verdunstet. Während der Verdunstung wirkt der Einfluß der Luft auf das noch übrige Schwefelnatrium, wodurch auch dieses in unterschwefligsaures Natrum verwandelt wird. Aus dem Syrup schießt das Salz allmählig an. Es ist in trockner Gestalt an der Luft unveränderlich. Sollte von dem Schwefelnatrium ein wenig zu viel übrig geblieben seyn, so vermischt man die eingekochte Lösung mit ihrem halben Volum Alkohol und schüttelt sie damit gut um; der Alkohol zieht das Schwefelnatrium aus und schwimmt damit oben auf der wässerigen Lösung, die man darauf unter dieser Bedeckung krystallisiren läßt. Berzelius (Jahresb. 21. S. 124) glaubt, daß diese Operation vortheilhaft so abgeändert werden könne, daß man eine Lösung von kohlensaurem Natrum mit schwefliger Säure, entwickelt aus einem Gemisch von Kohlenpulver und Schwefelsäure, sättigt, bis sie nach schwefliger Säure riecht, wo sie dann ein Bisulfit ist. Dann vermischt man diese

Digitized by Google

Lösung mit Natrum-Schwefelleber, welche auf nassem Wege bereitet worden ist, bis ein kleiner Überschuß davon hinzugekommen ist, filtrirt und verdunstet sie nun zur Krystallisation. Die Krystalle sind ohne alle gelbliche Färbung, und lassen, wenn sie in Wasser gelöst und mit Säure versetzt werden, unter Entwicklung von schwefliger Säure eine bedeutende Menge Schwefel fallen.

2.) Niederschwefelsäure. Geschwefelte Unterschwefelsäure. S305.

Darstellung und Eigenschaften s. Annal. d. Chemie und Pharmac. 40. S. 102.

Läßt sich in Verbindung mit Wasser darstellen; sie ist eine wasserhelle, bei großer Concentration etwas syrupartige Flüssigkeit, von saurem und etwas herbem und bitterem Geschmack.

3.) Zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure. S305.

Darstellung und Eigenschaften s. Pharm. C. B. 1843. S. 93.

Eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die in der Hitze in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt.

4.) Schweflige Säure. 1. B. S. 211. SO2.

Eine einfache Bereitung des schwefligsauren Gases hat Marchand (Poggend. Annal. XLII. S. 144) beschrieben.

Man bedeckt in einer Glasröhre ein Gemeng von 1 Th. Schwefel und 3 Th. Kupferoxyd mit einer Schicht Kupferoxyd und erhitzt zuerst diese, dann das Gemenge bis zum Glühen, so lange noch Gas kommt.

5.) Unterschwefelsäure. S2O5.

Darstellung und Eigenschaften s. 1. B. S. 214.

Zusatz zu S. 818 2. B. Ermittlung der Schwefelsäure.

Ist die Schwefelsäure noch in unvermischter Form vorhanden, so unterliegt die Erkennung derselben an den sie charakterisirenden Eigenschaften keiner Schwierigkeit. Ist die Säure aber nicht mehr rein vorhanden, sondern mit organischen Substanzen vermischt, so muß man das Gemenge der Destillation aus Glasgefäßen im Chlorcalciumbade unterwerfen, wobei bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure in einem gewissen Zeitpunkt schweflige Säure sich entwickeln wird, welche an dem Geruch erkenntlich ist.

Erkennung der schwefelsauren Salze. Zusatz zu S. 209 1. B.

Auf trocknem Wege mit Hülfe des Löthrohrs können die schwefelsauren Salze, löslichen und unlöslichen, erkannt werden. Man zerreibt die Substanz fein, mengt sie mit gleichviel Stärkmehl und Soda und formt aus dem Gemeng eine Pille, welche nicht größer als ein Pfefferkorn seyn darf, befestigt diese auf dem Öhr des Platindrahts, hält sie eine Weile in der Löthrohrflamme und bringt sie dann auf ein benäßtes Silberblech. Enthielt die Probe ein schwefelsaures Salz, so wird an der Stelle, wo sie das mit Wasser benäßte Silberblech berührt, ein brauner Fleck entstehen von gebildetem Schwefelsilber.

Digitized by Google

Schwefelsaure Salze.

Ammoniacum sulphuricum. (Wasserfreies) **Sulfat-Ammon.**

Durch Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas erhält man das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als ein weißes lockeres Pulver von bitterm, dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak ähnlichem Geschmack. Es ist an der Luft unveränderlich, löst sich in 0 Th. kaltem Wasser, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist in Alkohol unlöslich, mit trockenen alkalischen Basen zusammengerieben entwickelt es kein Ammoniak, welches aber sogleich geschieht, wenn die Mischung mit Wasser befeuchtet wird. Die Lösung trübt in der Kälte die Kalk- und Strontiansalze nicht, beim Kochen entsteht aber sogleich eine Trübung des Gemischs. In erwärmtem Vitriolöl löst es sich ohne Zersetzung auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Entspricht der Formel SO3 + Am. Wird von Kanne betrachtet als Vitriolöl, worin die Verbindung des Wasserstoffs mit Amid ersetzt ist.

Gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak. 1. B. S. 215.

Kali sulphuricum. Schwefelsaures Kali. 1. B. S. 215.

Jacquelin (Annal. de Ch. et de Phys. LXX. S. 311) hat das Verhalten des schwefels. Kalis gegen Schwefelsäure, Salpetersaure, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure und Weinsäure untersucht, auf dessen Abhandlung, da sie Resultate von großem Interesse enthält, ich hier nur hinweisen kann.

Magnesia sulphurica. Bittersalz.

Formel: MgO, SO3, H2O + 6Aq.

Das Bittersalz enthält 1 At. Halhydratwasser, welches durch eine äquivalente Menge von Salzen vertreten werden kann, wodurch viele Doppelsalze entstehen, deren einzelne Bestandtheile, obwohl in vielen Fällen von sehr abweichender Löslichkeit, durch Krystallisation nicht von einander geschieden werden können, s. z. B. das schwefelsaure Bittererdekali (1. B. S. 226), welches entsteht, wenn schwefelsaures Kali und schwefelsaure Magnesia zusammen aufgelöst, und die Auflösung zur Krystallisation verdunstet wird. Läßt man eine gesättigte Bittersalzlösung an einem warmen Ort krystallisiren, so haben die Krystalle eine verschiedene Form und enthalten 1 At. Wasser weniger. Setzt man die gesättigte Auflösung einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes aus, so setzen sich Krystalle ab, die, wenn sie schnell gebildet werden, emailweiße Aggregate von kleinen Krystallen sind, aber langsamer in größeren Massen gebildet, fingerlang und durchsichtig werden. Diese Krystalle enthalten 12 At. Wasser, welche schon etwas über 0 einen Theil Wasser abgeben.

Man erkennt das Bittersalz theils an seiner Form, theils an der blaßrothen Farbe, welche es in der Löthrohrflamme annimmt, nachdem es zuvor mit Kobaltauflösung befeuchtet worden.

Digitized by Google

Argilla-Kali sulphurica. Alumen. Alaun.

Formel: KO, SO3 + Al2O3, 3SO3 + 24 Aq. 1. B. S. 228.

Der Kalialaun krystallisirt unter den gewöhnlichen Bedingungen stets mit 24 At. Wasser. Verändert man diese Bedingungen durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und der Wärme, so bilden sich, nach Hertwig, Verbindungen von anderem Wassergehalt, die derselbe in Pogg. Annal. LV. S. 99 beschrieben hat.

Der Alaun wird in Substanz am schnellsten mit Hülfe des Löthrohrs erkannt. Man erhitzt ein kleines Stück des fraglichen Körpers auf Kohle in der äußern Flamme, bis alles Wasser entfernt ist, befeuchtet den weißen Rückstand mit Kobaltauflösung und erhitzt von neuem — ist es Alaun, so nimmt es eine schöne blaue Farbe an. In Auflösung wird er dadurch erkannt, daß man die Flüssigkeit mit einem kleinen Übermaase von Ätzlauge versetzt, erwärmt, wohl umschüttelt, dann, wenn ein unloslicher Niederschlag zurückgeblieben, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und endlich mit Ätzammoniak vermischt, bei Vorhandensein von Alaun entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher Thonerdehydrat ist.

Man bedient sich des Alauns, um Fluß- und Brunnenwasser, wenn es in Folge starken Regens durch Beimischung eines feinen Thones so getrübt ist, daß es selbst nach tagelangem Stehen nicht klar werden will, zu klären. Der Zusatz von $\frac{1}{10000}$ gepülverten Alauns bewirkt, daß die trübe Substanz augenblicklich in Flocken gerinnt und sich abscheidet. Der zugesetzte Alaun scheint mit niederzufallen.

Der Alaun besitzt auch die Eigenschaft, schlechtes Weizenmehl in der Art zu verbessern, daß daraus gebackenes Brod lockerer, weißer und weniger leicht teigig ausfällt. Verbrennt man ein solches Brod in einem eisernen Tiegel, erwärmt den Rückstand mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Porcellanschale, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickeln wird, filtrirt, verdunstet und stellt die Lauge zur Krystallisation bei Seite, so werden sich, war Alaun zugegen, in kurzer Zeit kleine, aber deutlich ausgebildete oktaëdrische Krystalle ansetzen, die sich bei der Prüfung als Alaun erkennen lassen. (Duflos Theorie und Praxis der pharm. Experimentalchemie. S. 141).

Cadmium sulphuricum. 2. B. S. 2.

Cuprum sulphuricum. 1. B. S. 234. Formel: CuO, SO3, H2O + 4Aq.

Nach Berard läßt sich Kupfer auch in verdünnter Schwefelsäure in beträchtlicher Menge schnell auflösen, indem man zerkleinerten Kupferabgang in Bleikästen damit befeuchtet, und, nachdem sie ziemlich angegriffen sind, mit derselben Säure übergießt, welche man, nachdem sie das Kupferoxyd aufgenommen hat, in einen 2ten, 3ten Kasten mit Kupferabgang gießt, bis sie gesättigt ist, worauf verdampft wird.

Cuprum sulphurico-ammoniatum. 1. B. S. 237.

Ist basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Formel: CuO, SO3, 2N2H6 + Aq.

Digitized by Google

Eine neutrale Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erhält man, wenn man schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd zusammen krystallisiren läßt. Hellblaue schiefe rhombische Säulen und deren Abänderungen; leicht löslich in Wasser.

Ferrum sulphuricum. Schwefelsaures Eisenoxydul. 1. B. S. 259. Formel: $FeO, SO_3, H_2O + 6Aq$.

Darstellung. Zusatz zu S. 241. 1. B.

Berthemot empfiehlt folgende Methode zur Bereitung eines reinen Eisenvitriols. Man läßt erst käuflichen, von Kupfer und Zink freien Eisenvitriol einmal in schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren, nimmt dann 500 Th. der so erhaltenen Krystalle, 500 Th. Wasser, 8 Th. reine Eisenfeile, 375 Th. Alkohol von 33° B., 8 Th. Schwefelsäure, löst den Eisenvitriol in dem vorläufig zum Kochen erhitzten Wasser auf, setzt die Eisenfeile zu und filtrirt nach einigen Augenblicken die noch siedende Flüssigkeit durch vorher angefeuchtete Filter. Die Flüssigkeit läßt man sogleich in das Gefäß ablaufen, welches die mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure enthält, und rührt fortwährend mit einem Glasstab um. Der reine Eisenvitriol schlägt sich als bläulichweißes Pulver nieder. Man läßt erkalten, decantirt die Flüssigkeit, läßt den Eisenvitriol abtropfen und trocknet ihn zwischen Fließpapier. Der so dargestellte Eisenvitriol enthält eben so viel Krystallwasser, als der aus Wasser krystallisirte; der theilweise Verlust desselben tritt erst bei längerem Kochen mit Alkohol ein. Man kann übrigens bei dieser Methode die Eisenvitriollösung auch durch eine nach Bonsdorf bereitete Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure ersetzen (s. 1. B. S. 241); das Wesentlichste ist, daß man die filtrirte Lösung unmittelbar in schwefelsäurehaltigen Alkohol fallen läßt. Der so bereitete Eisenvitriol hält sich sehr lange, ohne seine bläulichweiße Farbe zu verlieren. Von dem angewendeten Alkohol kann man ⅔ wieder gewinnen, wenn man die Mutterlauge mit Kalk sättigt und destillirt.

Prüfung auf seine Reinheit s. 1. B. S. 243.

Käuflicher Eisenvitriol hat sich auch zinnhaltig gezeigt, der Zinngehalt geht dann in das damit bereitete Oxydathydrat über und kann leicht bei Arsenvergiftungen, wo letzteres als Gegenmittel angewendet wurde, Täuschungen veranlassen.

Ferrum sulphuricum oxydatum. 1. B. S. 243.

Das basische schwefelsaure Eisenoxyd, welches beim Kochen aus einer verdünnten Lösung von schwefels. Eisenoxyd gefällt wird, ist nach dem Trocknen ochergelb, mehr oder weniger hell, und verliert in der Hitze, noch ehe es glüht, sein Wasser und nimmt eine dunkelbraune Farbe an.

Plumbum sulphuricum. 2. B. S. 422.

Concentrirte Schwefelsäure löst beträchtliche Antheile von schwefels. Bleioxyd auf und zwar als saures Salz. Es ist bekannt, daß auch die vollkommen klare englische Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser oftmals

Digitized by Google

eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Blei abscheidet. Stellt man eine solche Säure lange Zeit hindurch an eine eben nicht feuchte Atmosphäre, so erhält man kleine, gut ausgebildete Krystalle des Bleisalzes. Letzteres (das saure schwefels. Blei) wird aber durch Wasser so vollständig zerlegt (als neutrales Salz ausgeschieden), daß keine Spur desselben in der hinreichend verdünnten Schwefels. aufgelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung des schwefels. Blei in Salpeters. fällt freie Schwefelsäure das Salz wieder vollkommen aus; die schwefelsauren Alkalien fällen es aber entweder gar nicht oder doch mindestens unvollständig. Die Auflösung eines in Wasser unlöslichen Salzes in einer Säure, z. B. des schwefels. Bleis in Salpeters., kann nur dadurch zu Stande kommen, daß die schwächere auflösende Säure (Salpeters.) durch ihre chemische Masse die stärkere Verwandtschaft der in dem Salz enthaltenen Säure überwiegt. Es muß also auch durch Vermehrung der letztern die Wirkung der ersteren theilweise oder vollständig wieder aufgehoben werden. (Wackenroder Annal. d. Ch. et Pharm. 41. S. 318.)

Essigsaure Kalilösung zersetzt das schwefels. Bleioxyd zum Theil in der Hitze; hydrothionsaures Ammoniak färbt es schwarz. Mit schwefelsaurem Ammoniak bildet das schwefels. Bleioxyd ein Doppelsalz, daher sich auch das Bleisalz in bedeutender Menge in einer concentrirten und heißen Lösung von schwefels. Ammoniak auflöst.

Zincum sulphuricum. Schwefelsaures Zinkoxyd. 1. B. S. 246.
Formel: $ZnO,SO_3,H_2O + 6Aq$.

An trockner Luft verwittern die Krystalle langsam, zu Pulver zerfallend, welches noch 1 At. Halbhydratwasser enthält, das erst beim anhaltenden Erhitzen entweicht. Letzteres, das Halbhydratwasser, kann durch ein Äquivalent schwefelsaures Kali oder Ammoniak ersetzt werden, wodurch man ein Doppelsalz aus schwefels. Zink und schwefels. Kali, oder aus schwefels. Zink und schwefelsaurem Ammoniak mit 6 At. Krystallwasser erhält.

Anton (Journ. für prakt. Chemie XL. S. 404) fand in einer Lösung von schwefels. Zink, die einige Zeit bei einer Temperatur unter 0 sich überlassen gewesen war, 2 Arten von Krystallen, von denen die eine gewöhnlicher Zinkvitriol mit 7 At. Wasser war, die andere aber undurchscheinende Rhomboeder bildete, die in der Wärme ihr Krystallwasser verloren, aber ihre Form behielten. Diese enthielten nur halb so viel Krystallwasser, als das gewöhnliche Salz; das neue Salz besteht demnach aus 2 At. Salz und 6 At. Krystallwasser, nebst 1 At. Halbhydratwasser.

Man erkennt das schwefelsaure Zink am leichtesten vor dem Löthrohr auf der Kohle: es schmilzt anfangs im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schweflige Säure, welche am Geruch erkennbar ist, wird unter starkem phosphorischen Leuchten zitronengelb und nach dem Erkalten wieder weiß. Mit Kobaltsolution befeuchtet und dann erhitzt, wird es grün gefärbt. (Duflos am angef. Ort. S. 508.)

Digitized by Google

Acidum tannicum. Tannin. Gerbsäure. Gerbstoff.

Eichengerbsäure. Formel der absoluten: $C_{18}H_{10}O_9 = \dot{Q}t$. Formel des bei 100 getrockneten Hydrats: $\dot{Q}t + 3Aq$. Ist wahrscheinlich eine 3basische Säure. 2. B. S. 650.

Zusatz zu S. 653. Wird eine verdünnte Auflösung von Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag einige Minuten in der Flüssigkeit gekocht oder, in Wasser gelöst, einige Tage an einem warmen Ort stehen gelassen, so entstehen regelmäßige Krystalle von Gallussäure, und die Flüssigkeit enthält keine Gerbsäure mehr. Ganz dieselbe Veränderung erleidet sie durch Erwärmen mit überschüssigen kaustischen Alkalien. Bleiben die Alkalien lange Zeit bei Zutritt der Luft mit der Gerbsäure in Berührung, so verwandelt sich letztere in Humin- und Ulminsäure.

Unterwirft man die Gerbsäure der trocknen Destillation, so entweicht anfangs bei gelinder Wärme unter starkem Aufblähen der Säure fast nur Kohlensäure und sie schmilzt zu einer klaren syrupdicken Flüssigkeit; bei weiterer Erhitzung bräunt und schwärzt sich die Masse in der Retorte, es destillirt Wasser über, welches Pyrogallussäure aufgelöst hält und letztere sublimirt auch in Krystallen im Retortenhals. Die rückständige Säure ist jetzt schwarz geworden und in Melansäure verwandelt, die bei noch stärkerer Hitze unter Bildung von wenig Brenzöl und Essigsäure ganz verkohlt.

Wird 1 Theil trockne Gerbsäure mit 6 Th. Bleisuperoxyd zusammengerieben, so verbrennt sie unter Funkensprühen.

Über die Reaktionen der Gerbsäure hat Wackenroder eine ausführliche Abhandlung im Archiv für Pharmacie XXVII. S. 257. und XXVIII. S. 35 geliefert.

Bis jetzt hat man noch aus keiner andern Substanz, als wie aus Galläpfeln, reinen Gerbstoff darstellen können.

Die verschiedenen, in dem Pflanzenreiche vorkommenden Arten von Gerbstoff sind eingetheilt worden in solche, welche die Eisenoxydsalze schwarz, und in solche, die sie grün präcipitiren (s. 2. B. S. 650). Nach den Erfahrungen von Geiger scheint der eisenbläuende Gerbstoff durch Säuren in eisengrünenden umgewandelt zu werden. Gallustinktur in Verbindung mit Weinsteinsäure u. s. w. schlägt Eisenoxydsalze grün nieder, und umgekehrt wird eisengrün- und eisengraufällender Gerbstoff durch Abstumpfung der Säure in eisenbläuenden umgewandelt. Berzelius zeigte aber später, daß die grüne Farbe, welche der blauschwarze Niederschlag von gerbstoffhaltigem Eisenoxyd aus Gallustinktur auf Zusatz von Weinsäure annimmt, von gelbem weinsteinsauren Eisenoxyd herrührt, und er konnte die grüne Farbe des Chinagerbstoff-Eisenoxyds nicht in blau umändern. Auch Cavallius hat in derselben Beziehung einige Versuche angestellt (s. Berz. Jahresb. 21. S. 274). Die eisengrünenden Gerbsäuren geben mit essigsaurem Eisenoxyd eine blaue Verbindung; aber ihre grüne Eisenverbindung wird auch durch einen getroffenen Zusatz von neutralem oder basischem essig-

Digitized by Google

sauren Bleioxyd, oder durch ein Alkali, selbst durch vielen Leim blau. Eine Verbindung der eisengrünenden Gerbsäure mit Bleioxyd wird durch schwefelsaures Eisenoxyd blau. Eine eisengrünende Gerbsäure wird nach einiger Zeit der Berührung mit Luft blau. Diese auf die eine oder andere Weise hergerufene blaue Farbe geht durch zugesetzte Essigsäure in Grün über. Wird Eichengerbsäure mit Essigsäure vermischt, so reagirt sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd grün. Wird die Essigsäure mit einer Basis gesättigt, so kommt die blaue Farbe wieder hervor. Hieraus folgt also, daß die schwarze oder grüne Reaktion kein unbedingt zuverlässiges Kennzeichen der Art der Gerbsäure ist. Es geht vielmehr daraus hervor, daß Basen die Eisenoxyd-Verbindungen schwarz oder blau, und daß Säuren die schwarzen grün machen.

Man hat Grund zu glauben, daß einige der Varietäten von Gerbstoff, die in ihren Reaktionen auf Eisensalze und in ihrem Verhalten überhaupt übereinstimmen, noch keineswegs identische Materien sind.

Der Gerbstoff der Galläpfel und die Gallusäure sind die einzigen Materien, von welchen man weiß, daß sie bei der Destillation Pyrogallussäure liefern — eine Säure, deren Verhalten so ausgezeichnet ist, daß man sie leicht erkennen kann. Stenhouse (Annal. der Chem. u. Pharm. 45. S. 8) glaubt, daß man diesen Umstand als leichtes Prüfungsmittel für die Gegenwart der Gallusäure benützen könne, ferner auch, um nachzuweisen, ob der in diesen Materien enthaltene Gerbstoff von ähnlicher oder anderer Beschaffenheit sey, als der in den Galläpfeln. Er untersuchte in dieser Absicht den Gerbstoff des Sumachs, der Eichenrinde, der Ackerdoppen (Valonia), der Dividivi, des Kino, der Catechu.

Der Gerbstoff des Sumach wurde aus einer filtrirten Abkochung des Sumach durch Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wurde stark gepreßt, getrocknet und destillirt. Er gab eben so reichlich Krystalle von Pyrogallussäure, als eine gleiche Quantität Galläpfelgerbstoff gegeben haben würde. Ein anderer Theil des Niederschlags, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, verwandelte sich in Gallusäure. Salzsäure führt den Gerbstoff eben so in Gallusäure über, wie es die Schwefelsäure thut. Gallusäure erhielt Stenhouse aus dem Sumach auf die Weise, daß er einen filtrirten Auszug durch Leim fällte, die klare Flüssigkeit zur Extractconsistenz brachte, das Extract mit Alkohol erschöpfte, den alkoholischen Auszug im Wasserbad zur Trockne verdunstete und den Rückstand mit Äther digerirte. Der Äther hinterließ beim freiwilligen Verdunsten krystallisirte Gallusäure. Der Gerbstoff des Sumach ist demnach mit dem der Galläpfel identisch.

Valonia ist die Eichel von Quercus aegilops und wird in bedeutenden Quantitäten aus der Levante eingeführt. Das getrocknete Extract der Valonia und der aus der concentrirtesten Lösung von Valonia durch Schwefels. gefällte Niederschlag, der nur spärlich erscheint, geben bei der trocknen Destillation kein Zeichen von Pyrogallussäure. Eine kleine Menge krystallisirte Gallusäure wurde jedoch auf die vor angegebene Weise aus

Digitized by Google

Valonia erhalten. Der Valonia-Gerbstoff scheint demnach wesentlich verschieden von Galläpfelgerbstoff.

Eichenborke. Der Eichenrindengerbstoff, niedergeschlagen durch Schwefelsäure, hat eine rothbraune Farbe; der Destillation unterworfen zeigt er keine Pyrogallussäure. Gallussäure konnte nicht erhalten werden.

Dividivi. Eine adstringirende Substanz, die aus Carthagena nach England eingeführt wird. Sie ist die Schale einer hülsenfruchtartigen Staude. Das adstringirende Princip ist jedoch nur in der äußern Rinde der Schale enthalten. Die wässerige Lösung von Dividivi gibt mit Leim einen reichlichen Niederschlag. Das Extract entwickelt in der trocknen Destillation eine Flüssigkeit, die Pyrogallussäure enthält, dieselbe rührt aber von der in den Dividivi befindlichen Gallussäure her, denn der durch Schwefelsäure ausgefällte Gerbstoff gibt destillirt keine Spur von Pyrogallussäure. Der Gerbstoff dieser Substanz scheint mithin wesentlich verschieden von dem der Galläpfel.

Catechugerbsäure. Acidum mimotannicum. 2. B. S. 662.

Schwefelsäure schlägt diesen Gerbstoff aus dem Auszug von Catechu mit braungelber Farbe nieder; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird er dunkelbraun, ähnlich dem Eichenrindengerbstoff. Destillirt gab der Gerbstoff weder Kennzeichen auf Pyrogallussäure, noch auf Pyrocatechin.

Catechusäure, Tanningensäure, Catechin. 2. B. S. 656.

Wackenroder (Annal. d. Pharm. XXXI. S. 72) stellt die Catechusäure aus dem Bengalischen Catechu (nicht das von Bombay) auf folgende Weise dar. Das Catechu wird 24 Stunden lang mit kaltem Wasser digerirt. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die während des Erkaltens sich ausscheidende, gelblich gefärbte Catechusäure wird auf einem Filter gesammelt, einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in dem 6fachen Gewicht heißen Wassers unter Zusatz von gereinigter Knochenkohle (Blutlaugenkohle darf nicht angewandt werden) aufgelöst. Aus der heiß filtrirten Lösung scheidet sich die Catechusäure ganz weiß ab. Sie wird auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann schnell auf Fließpapier gelegt und unter dem Recipienten der Luftpumpe neben Schwefelsäure ausgetrocknet.

Zwenger und Hagen (Annal. d. Chemie u. Pharm. XXXVII. S. 320 u. 336) haben ebenfalls Vorschriften zur Bereitung des Catechin gegeben.

Zusatz zu dem Verhalten der Catechusäure 2. B. S. 658.

In der trocknen Destillation färbt sie sich noch vor dem vollständigen Schmelzen roth, entwickelt dann viel Gas und etwas Wasser und erstarrt zu einer gelbröthlichen, rissigen Masse. Bei weiterer Erhitzung gibt sie unter starkem Aufblähen, dabei schwarz werdend, weiße Dämpfe aus, die sich zu einem farblosen, ölartigen, sauren Destillat von Brenzcatechusäure verdichten. Länger erhitzt destillirt noch mehr, aber von brenzlichem Öl bräunlich gefärbte Brenzcatechusäure über, während viel Kohle hinterbleibt. Das Destillat von Brenzcatechusäure krystallisirt langsam, aber

Digitized by Google

völlig zu einer blättrigen Masse oder in einzelnen, platten Prismen. Sie schmilzt sehr leicht und sublimirt ohne alle Verkohlung. Sie reagirt stark sauer, sich gegen Eisensalze, wie die Catechusäure selbst verhaltend.

Die Brenzcatechusäure kann auch aus dem Catechu selbst durch trockne Destillation erhalten werden.

Unterscheidung der Catechusäure von der Gallussäure.

Wird zu einer Auflösung von reinem, neutralem, schwefelsaurem Eisenoxydul essigsaures Natrum gesetzt, so gibt Catechusäure sogleich einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich leicht und vollständig in Essigsäure zu einer blau-grünlichen Flüssigkeit löst. Gallussäure bringt nur eine azur-blaue Färbung hervor; die Färbung verschwindet nicht nach Zusatz von Essigsäure, und nach einiger Zeit scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit ein blauer Niederschlag aus (Wackenroder a. a. O.).

Chinagerbsäure. Chinagerbstoff. 2. B. S. 661.

Der Chinagerbstoff ist ein Bestandtheil des officinellen Chinaextracts. Im trocknen Zustande ist er an der Luft unveränderlich, im aufgelösten Zustande erfährt er aber an der Luft die S. 661 angegebene Veränderung. Seine Verbindungen mit Mineralsäuren besitzen eine größere Löslichkeit als jene der Gerbsäure aus Galläpfeln. Mit Eisenoxydsalzen bildet er nicht violettschwarze, sondern tief dunkelgrüne Niederschläge, daher er auch eisengrünender Gerbstoff der Chinarinde genannt wird. Brechweinsteinlösung fällt er stark mit graugelber Farbe. Seine Verbindungen mit den Alkalien zersetzen sich leicht in Verbindung von Kohlensäure und Chinaroth mit den Basen. Gegen alkalische und eigentliche Erden, so wie gegen Metalloxyde, Auflösungen von Thierleim, Eiweiß, Pflanzenleim, Pflanzeneiweiß und Stärke verhält er sich der Galläpfelgerbsäure ähnlich. Die Auflösung der Galläpfelgerbsäure fällt er nicht.

Acidum tartaricum. Weinsteinsäure. 1. B. S. 250. 2. B. S. 822.

Formel der krystallisirten Säure: $C_8H_8O_{10} + 2\,Aq = \overline{T}$.

Formel der wasserfreien Säure in den 2 basischen Salzen: $C_8H_8O_{10}$.

Formel der anomalen Weinsäure in dem Brechweinstein: $C_8H_4O_8$.

Die Weinsäure gehört zu den 2basischen Salzen.

Darstellung. 1. B. S. 250.

Zum technischen Gebrauch anwendbare Weinsteinsäure wird direct aus dem Weinstein erhalten, wenn man 1½ Th. desselben in 1 Th. siedender concentr. Salzsäure von 1,24 sp. G. auflöst, die Flüssigkeit von dem beim Erkalten derselben sich abscheidenden Chlorkalium abgießt, bis zur Syrupdicke über freiem Feuer verdunstet, den Rückstand mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt, wo Weinstein niederfällt, wieder bis zur schwachen Syrupsconsistenz verdampft und nun der noch warmen Flüssigkeit die Hälfte des Gewichts vom verbrauchten Weinstein concentrirte Schwefels. zusetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erfolgt eine reichliche Krystallisation von Weinsäure, die auf bekannte Weise zu reinigen ist. Die Salzsäure verbindet sich bei dieser Darstellungsmethode mit der Hälfte des Kalis im Weinstein

Digitized by Google

und das gebildete Chlorkalium scheidet sich krystallinisch aus. Die freie Salzsäure wird durch die Hitze größtentheils verflüchtigt und durch den Zusatz von Wasser aus der verdunsteten Flüssigkeit ½ der andern Hälfte des Kalis als Weinstein wieder abgeschieden. Die Schwefelsäure entfernt aus der Flüssigkeit die noch darin vorhandene Salzsäure und befördert die Krystallisation der Weinsäure.

Zu S. 253.

Die Weinsäure verwandelt sich beim Schmelzen in einer Temperatur bei etwa 120° ohne merklichen Verlust an Wasser in die 2. B. S. 822 beschriebene Metaweinsäure. Bei 150 bis 200 fortwährend vorsichtig geschmolzen, verliert sie, sich gelb färbend, ½, 1 und 2 At. Wasser und liefert nun 3 verschiedene Säuren: 1.) Tartralsäure ($2C_8H_3O_{10} + Aq.$), 2.) Tartrelsäure ($C_8H_3O_{10} + Aq$) und 3.) wasserfreie Weinsäure ($C_8H_3O_{10}$). Alle drei Säuren sind amorph, gehen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure über, und scheinen sich ganz wie die 3 Phosphorsäuren zu einander zu verhalten. Erhitzt man die Weinsäure längere Zeit, so schäumt sie stark auf, gibt nun starke, weiße, aromatisch riechende, entzündliche Dämpfe aus und hinterläßt nicht viel Kohle, welche das Innere des Gefäßes überzieht. Bei 200 destillirt nur Wasser, kohlensaures Gas und Brenztraubensäure, über 200 bis 300 Brenzweinsäure, und bei noch mehr verstärkter Hitze auch Essigsäure, brenzliches Öl und brennbares Gas. Mit verdünnten kaustischen Alkalien gekocht, bildet die Weinsäure essigsaures und kleesaures Alkali.

Die Weinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen. Wird das Wasser der Säure ganz oder zur Hälfte durch Äquivalente von oxydirter Basis ersetzt, so entstehen im ersten Fall die neutralen, im zweiten die sauren weinsteinsauren Salze. Die 2 Atome Basis, welche nöthig sind, um mit 1 At. Säure ein neutrales Salz zu bilden, können seyn 2 Äq. einer und derselben Basis oder zwei Äquivalente verschiedener Basen, im letzten Fall entstehen die weinsauren Doppelsalze, welche durch Krystallisation nicht geschieden werden können. Die neutralen weinsauren Alkalien sind in Wasser leichtlöslich, die der übrigen Basen schwerlöslich oder unlöslich, werden aber von überschüssiger Weinsäure oder von Essigsäure, oder von weinsauren Alkalien, und sämmtlich leicht von Salpeter- oder Salzsäure aufgelöst. Die neutralen zweibasischen weinsauren Alkalien sind leichtlöslich, die sauren, einbasischen Salze derselben Art schwerlöslich in Wasser und wenig löslich in Weinsäure. Die unlöslichen weinsauren Salze unterscheiden sich von allen andern dadurch, daß sie sich in Kalilauge oder Ammoniak vollkommen lösen.

Die weinsteinsauren Salze erkennt man in ihren Auflösungen leicht an dem Verhalten gegen aufgelöstes schwefelsaures Kali, beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsauren Kali, dessen Bildung überhaupt für die Weinsäure charakteristisch ist.

Digitized by Google

Kali tartaricum acidum. Weinstein. 1. B. S. 255.

Das Verfahren Sturnbergs, den Weinstein von der beigemischten weinsauren Kalkerde mittelst Salzsäure zu reinigen (s. 2. B. S. 823), hat auch Duflos (s. Archiv der Pharm. 2. R. B. XXIII. S. 302) empfohlen, durch welche Behandlung dem Weinstein auch zugleich der sich öfters darin findende kleine Kupfergehalt entzogen wird.

Tartarus natronatus. 1. B. S. 261.

Dieses Salz läßt sich nach Mohr (B. Repert. 22. B. S. 135) sehr vortheilhaft aus Weinstein, Pottasche und Natrumsalpeter darstellen. Man sättigt den Weinstein mit Pottasche wie bekannt, fügt sogleich die nöthige Menge rohen Chilisalpeter hinzu, läßt etwas absetzen, filtrirt und krystallisirt. Auf 19 Weinstein gehören beiläufig 8¼ Chilisalpeter. Die Trennung des Seignettsalzes vom Kalisalpeter geschieht durch Krystallisation, indem beide Salze sehr verschiedene Krystallisation haben und oft in derselben Schüssel an verschiedenen Stellen festsitzen. Sie werden mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Tartarus boraxatus. 1. B. S. 266.

Weinsaures Natrum-Kali mit weinsaurem Borarsäure-Kali. Formel: $\dot{T}, KO, NaO + 2 (\dot{T}, KO, BO_3)$.

Doppelsalz; enthält 1 At. Seignettesalz in Verbindung mit 2 At. weinsaurem Kali-Borsäure.

Beim Erhitzen des Borarweinsteins auf Platinblech über der Alkoholflamme hinterläßt er einen alkalischen Rückstand, welcher, nachdem er vorher mit etwas Schwefelsäure angerührt worden, die Flamme von darüber brennendem Alkohol grün färbt.

Tartarus ferruginosus. Eisenhaltiger Weinstein. 1. B. S. 268.

Das weinsaure Eisenoxydkali besteht aus 2 At. Weinsäure, 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Kali. In höherer Temperatur wird das Eisenoxyd reduzirt unter Bildung von Kohlensäure und Wasser (Annal. d. Chem. u. Ph. 34. S. 203).

Die Stahlkugeln (1. B. S. 269) gerathen besser und schneller, wenn man das Eisen erst mit etwas gereinigtem Weinstein und Wasser, und späterhin mit rohem Weinstein, digerirt, als wenn man sogleich allen rohen Weinstein hinzufügt.

Beim Trocknen bekommen die Stahlkugeln leicht Risse; diesen wird vorgebeugt, wenn man die Masse vorher austrocknet, pulvert und wieder mit Wasser so weit anrührt, daß daraus Kugeln formirt werden können.

Tartarus stibiatus. Brechweinstein. 1. B. S. 270. 2. B. S. 824.

Formel: $\dot{T}, Sb_2O_3, KO + 2 Aq$.

Behufs der arzneilichen Anwendung wird der Brechweinstein, welcher sehr oft arsenhaltig ist, zum feinsten Pulver zerrieben, dann mit 2 Theilen kaltem dest. Wasser angerührt, das Ganze in ein Filter gegossen und nach Ablauf der Flüssigkeit abermals mit 2 Th. kaltem Wasser übergossen. Man

Digitized by Google

läßt gut abtropfen, und trocknet dann das Pulver, über weißem Fließpapier ausgebreitet, im Trockenofen. Der leichtlösliche Arsenweinstein ist hierbei in das Aussüßwasser übergegangen.

Ein höchst fein zertheilter Brechweinstein wird erhalten, wenn man, wie Hoffmann angegeben hat, 6 Unzen Brechweinstein in 32 Unzen kochendem Wasser auflöst, und die heiße Auflösung mit 64 Unzen Alkohol fällt. Weise zeigte aber (Pharm. Centralbl. 1842 S. 507), daß der auf diese Weise erhaltene Brechweinstein eine andere Zusammensetzung hat, als der krystallisirte.

Die Weinsäure vereinigt sich mit Antimonoxyd und Kali in verschiedenen Verhältnissen. Die Weinsäure, als eine zweibasische Säure, bedarf, um ein neutrales Salz zu bilden, entweder 1 At. einer Basis, die 2 At. Sauerstoff enthalten, oder 2 At. Basis, die zusammen 2 At. Sauerstoff enthalten. Der bei 100 getrocknete Brechweinstein enthält in 1 At. zwei Basen, die zusammen 4 At. Sauerstoff enthalten, mithin in den Basen 2 At. Sauerstoff mehr, als dem Verhältniß in den neutralen weinsauren Salzen entspricht, mithin ist derselbe als ein basisches Salz oder als ein Doppelsalz von neutralem weinsauren Kali mit basisch weinsaurem Antimonoxyd zu betrachten. Bei 200° verliert der trockne Brechweinstein, ohne seine Farbe zu verändern, 2 At. Wasser, welches aus den Bestandtheilen der wasserfreien Weinsäure oder auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds und des Wasserstoffs der Säure gebildet wird. In diesem Zustande tritt der Brechweinstein in Beziehung auf seine Zusammensetzung aus der Reihe der weinsauren Salze heraus. Er nimmt aber in Berührung mit Wasser das abgeschiedene Wasser wieder auf und erhält seine ursprünglichen Eigenschaften wieder. Bei 300° erleidet der Brechweinstein die nemliche Zersetzung, welche die übrigen weinsauren Salze erfahren (1. B. S. 276).

Der Brechweinstein ist aber nicht das einzige Produkt der Einwirkung des Antimonoxyds auf Weinstein. Wenn aller Brechweinstein auskrystallisirt ist, so bleibt zuletzt eine an Antimonoxyd und Kali reiche Mutterlauge von saurer Reaktion übrig, aus welcher man nur erst nach langem Stehenlassen zuweilen Krystalle erhält, verschieden von denen des Brechweinsteins. Wird die Mutterlauge geradezu abgedampft, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer amorphen, durchsichtigen, gummösen Salzmasse von gelblichbrauner Farbe, etwa ⅓ von dem des Brechweinsteins betragend. Versetzt man etwas von der Mutterlauge mit einem Überschuß von Alkohol, so fällt Brechweinstein nieder, während die Flüssigkeit bloß reine Weinsäure zurückbehält. Es ist demnach das in der Mutterlauge enthaltene Salz ein Brechweinstein mit mehr Weinsäure als der gewöhnliche, nemlich neutraler Brechweinstein, wenn man den gewöhnlichen als basisches Salz betrachtet. Seine Formel ist: $2\dot{T}, KO, Sb_2O_3$. Er kann sehr rein erhalten werden, wenn man Weinsäure (4 Th.) und Brechweinstein (9 Th.) zusammen in kochendem Wasser auflöst, und die Lösung bei gelinder Wärme abdampft. Die beim Concentriren und Abdampfen sich absetzenden Krystalle von Brechweinstein trennt man von

Digitized by Google

der Mutterlauge und stellt diese zum Krystallisiren an einen mäßig warmen Ort. Die beiden Basen in dem neutralen Brechweinstein enthalten zusammen 4 Atome Sauerstoff, die nemliche Quantität, welche alle Basen enthalten, die zur Neutralisation von 2 At. Weinsäure erforderlich sind. Der neutrale Brechweinstein enthält im Verhältniß ein At. Kali weniger als der Weinstein, dieses At. Kali ist aber mit dem Antimonoxyd verbunden, welches sich nicht aufgelöst hat und vor der Krystallisation abfiltrirt wird. Der neutrale Brechweinstein geht in basischen über, wenn man seine Lösung mit Antimonoxyd kocht.

Ein Doppelsalz von Brechweinstein mit saurem weinsaurem Kali $= 4\dot{T}, 4KO, Sb_2O_3 + 3Aq$ entsteht durch Zersetzung des neutralen Brechweinsteins bei Concentration der Auflösung über ihrem Krystallisationspunkt; man erhält dieses Salz leicht, wenn 10 Th. (1 At.) Brechweinstein und 16 Th. (3 At.) saures weinsaures Kali zusammen in kochendem Wasser gelöst werden, beim Erkalten der Flüssigkeit, oder wenn man die Hälfte einer Auflösung von neutralem Brechweinstein mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und dann zur andern fügt. In der Brechweinstein-Mutterlauge findet es sich auch zuweilen anstatt des neutralen Brechweinsteins, unter Bedingungen, die noch nicht genau bekannt sind. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ist sehr schwerlöslich im kaltem, leichter in heißem Wasser; setzt man seiner gesättigten heißen wässerigen Lösung so lange kohlensaures Kali hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht, so bildet sich ein neues sehr lösliches Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer strahligen Masse gesteht; Säuren fällen daraus das wiederhergestellte Doppelsalz. Gleich dem vorigen Salz findet es sich auch in manchen Mutterlaugen, die nach Bereitung des Brechweinsteins übrig bleiben.

Wird das Antimonoxyd im Brechweinstein durch arsenige oder Arsensäure ersetzt, so erhält man die im 1. B. S. 411 u. oben S. 14 erwähnten Verbindungen. Soubeiran und Capitaine stellten einen Eisen-Brechweinstein, Hagen einen Ammoniak-Brechweinstein (Ammoniak an der Stelle des Kalis) dar, letztern hat Buchner jun. (s. Buch. Repert. XXVIII, 320) näher untersucht.

Auf trockenem Weg ist der Brechweinstein an seinem Verhalten vor dem Löthrohr zu erkennen. Er wird, unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennendem Weinstein, verkohlt und liefert Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind, während gleichzeitig die Kohle mit einem weißen Beschlag sich überzieht.

Traubensäure. 1. B. S. 255.

Formel die nemliche wie der krystallisirten Weinsäure. Zeichen $\bar{R}$. Die krystallisirte ist $\bar{R} + 2Aq$. Die bei 100 getrocknete $\bar{R} + Aq$.

Es ist wahrscheinlich, daß sich die Traubensäure in jedem Traubensaft vorfindet. Bis jetzt ist diese Säure nur als Nebenprodukt bei der Darstellung der Weinsäure erhalten worden. Wenn nemlich die Flüssigkeit,

Digitized by Google

die durch Zersetzung des Kalkniederschlags vermittelst Schwefelsäure erhalten wurde, abgedampft und im concentrirten Zustand der Winterkälte ausgesetzt wird, so scheiden sich lange vorher, ehe sich Krystalle von Weinsäure bilden, krystallinische Krusten von Traubensäure aus, die man durch neue Krystallisation leicht reinigt. Dasselbe geschieht, wenn die Mutterlauge von der Darstellung der Weinsäure stark abgekühlt wird.

Zu den Unterscheidungszeichen der Traubensäure von der Weinsteinsäure gehört auch dieses, daß saures traubensaures Kali (welches eben so schwerlöslich, wie Weinstein ist), mit Natrum gesättigt, nur einen dicken, zuletzt zu einer verworrenen Salzmasse anschiessenden Syrup gibt, während Weinstein, mit Natrum gesättigt, das sehr ausgezeichnet krystallisirende Seignettesalz erzeugt.

Acidum pyro-tartaricum. 1. B. S. 277.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Weinsäure je nach den verschiedenen Wärmegraden, welchen sie ausgesetzt wird, verschiedene Veränderungen erleidet und daß es eine krystallinische und eine ölartige Brenzweinsäure gebe, die in ihren Eigenschaften, wie in ihrer Zusammensetzung, von einander abweichen. Wird die Destillation der Weinsäure in starker Hitze vorgenommen, so bildet sich viel Brenzöl, brennbares Gas, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure und flüssige (ölartige) Brenzweinsäure, aber wenig krystallinische. Destillirt man bei ungefähr 200°, so werden beide Säuren zugleich erhalten. Die ölartige Brenzweinsäure ist von der Beschaffenheit eines dicken, schwach gelblichen Syrups, sie ist in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen stechend sauer, salzsäureartig riechend, und scharf sauer, hintennach bitter schmeckend. — Die feste Brenzweinsäure krystallisirt in weißen Nadeln, schmeckt sauer, der Bernsteinsäure ähnlich, ist leicht im Wasser löslich. Der officinelle Liq. pyro-tartar. ist demnach eine verschiedene Substanzen enthaltende Flüssigkeit, deren Verhältniß sehr abweichend ausfallen kann, nach der höheren oder niedrigern Temperatur, bei welcher die Destillation bewirkt wird. Nach Göbel findet sich in dem Destillat auch Ameisensäure. Die Traubensäure gibt bei ähnlicher Behandlung ganz gleiche Resultate.

Aconitin s. 1. B. S. 660. 2. B. 920.

Äther. (1. B. S. 278. 2. B. 825.)

Formel $C_4H_{10}O = AeO$.

Der Äther ist das Oxyd eines eigenthümlichen, aus C_4H_{10} bestehenden Radikals, des Äthyl (1. B. S. 282), daher sein Name Äthyloxyd. Löwig (Chemie der organischen Verbindungen. I. 405) hat das Äthyl aus dem Chloräthyl auf folgende Weise isolirt dargestellt. Chloräthyl wird mit dem 3—4fachen Gewicht wasserfreien Äthers vermischt und durch Kalium zersetzt. Die Einwirkung beginnt sogleich unter Wärme-Entwicklung. Von Zeit zu Zeit muß durch einen Glasstab das sich gebildete Chlorkalium von dem noch vorhandenen Kalium entfernt werden. Die Zersetzung des

Digitized by Google

Chloräthyls geschieht ohne die geringste Gasentwicklung, und der Zusatz des Äthers findet allein nur in der Absicht statt, um die Einwirkung zu mäßigen und das Chlorkalium zu vertheilen. Ist die Zersetzung beendigt, so wird der vorhandene Äther abdestillirt. Es bleibt ein trockner Rückstand von gelblichweißer Farbe. Dieser ist ein Gemeng von Chlorkalium und Äthylkalium. Er wird mit Wasser zusammengebracht. Das Chlorkalium löst sich auf, während das Äthylkalium unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Kali und Äthyl zerfällt.

Das Äthyl ist eine leichte Flüssigkeit, welche auf dem Papier Fettflecken hervorbringt, welche aber beim Erwärmen verschwinden. Es besitzt einen sehr schwachen Geschmack und einen seifenartigen Geruch. Es ist flüchtig. Das Äthylkalium ist fest; wird es auf die Haut gebracht, so bemerkt man einen brennenden Schmerz. In höherer Temperatur wird es zersetzt, es entwickeln sich Gasarten und es bleibt ein kohliger Rückstand, der bei Zutritt von Luft augenblicklich verbrennt.

Zur Theorie der Ätherbildung.

Rose (Poggend. Annal. LVIII. 463) stimmt der Liebig'schen Erklärung der Ätherbildung (1. B. S. 282. 2. B. S. 826) bei, nach welcher die Bildung von Weinschwefelsäure allemal dem Freiwerden von Äther vorangehen muß, indem ja der Äther nur von Zersetzung der Weinschwefelsäure, das gleichzeitig übergehende Wasser aber aus der verdünnten Schwefelsäure herrührt; er schreibt aber die Zersetzung der Weinschwefelsäure nicht blos der zur Ätherbildung nöthigen höhern Temperatur zu, sondern auch der Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure, wornach das Äthyloxyd als schwächere Base vom Wasser, das hier als stärkere Basis auftritt, ausgetrieben wird.

Eine Auflösung von Weinschwefelsäure in Wasser zersetzt sich nach und nach in Alkohol und Schwefelsäurehydrat; schneller geschieht dieß beim Kochen; das Wasser scheidet demnach als Basis den Äther aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure, und dasselbe nimmt im Augenblick seines Freiwerdens Wasser auf und bildet Alkohol. Die Lösungen fast aller weinschwefelsauren Salze in Wasser werden auf gleiche Weise zersetzt; es werden Alkohol und Wasser verflüchtigt, und es entstehen Verbindungen von schwefelsaurem Salz mit schwefelsaurem Wasser. Wird die Weinschwefelsäure mit nur wenig Wasser gekocht, so entsteht Äther und kein Alkohol, weil nicht so viel Wasser vorhanden ist, um den ausgeschiedenen Äther in Alkohol zu verwandeln.

Beim Vermischen des Alkohols mit Schwefelsäurehydrat *entsteht eine* Doppelverbindung von einfach schwefelsaurem Äthyloxyd mit schwefelsaurem Wasser. Es werden also bei der Bildung des einfach schwefelsauren Äthyloxyds 2 At. Wasser frei. Beim Erhitzen der Mischung scheidet 1 At. dieses abgeschiedenen Wassers Äthyloxyd aus, und bildet mit der frei gewordenen Schwefelsäure Hydrat. Das andere Atom Wasser hat eine größere Verwandtschaft zu dem Hydrat der Schwefelsäure, als zum Äther;

Digitized by Google

deshalb destillirt derselbe ab; denn das Wasser, welches noch Alkohol bilden könnte, bleibt mit der Schwefelsäure verbunden. Wird aber die Mischung lange und anhaltend gekocht, so verliert die Schwefelsäure das aufgenommene Wasser, welches dann gemeinschaftlich mit dem Äther übergeht; das Wasser und der Äther, welche gemeinschaftlich übergehen, sind daher Produkte zweier chemischen Processe, die neben einander in der kochenden Mischung thätig sind. Im Anfang der Operation geht daher mit dem abdestillirten Äther und dem Theil Alkohol, welcher nicht in Ätherschwefelsäure verwandelt wurde, nur wenig Wasser über, und bleibt in dem übergegangenen alkoholischen Äther aufgelöst; die Menge des Wassers vermehrt sich erst bei fortgesetzter Destillation und besonders bei höherer Temperatur, wenn die Menge des 2ten Hydrats der Schwefelsäure sich vermehrt hat. Hat sich einmal aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure wirklich Äther gebildet, so verbindet er sich nicht mehr mit dem Wasser, welches durch Kochen der verdünnten Schwefelsäure frei wird. Die Verbindung findet nur in statu nascenti, d. h. im Entstehen aus ein und demselben Zersetzungsproceß statt; daraus geht aber auch mit Bestimmtheit hervor, daß das Wasser und der Äther, welche überdestilliren, nicht in einem und demselben Momente sich bilden können, sondern daß zwei verschiedene Processe statt finden. Es gibt jedoch mehrere Basen, welche im Augenblick ihrer Abscheidung aus einer wässerigen Lösung ein Hydrat bilden können, aber nicht mehr diese Fähigkeit besitzen, wenn sie in reinem Zustande mit Wasser in Berührung kommen.

Wird in ein kochendes Gemisch von Alkohol und Schwefelsäurehydrat bei 140 stets Alkohol gebracht, so geht die Ätherbildung fortwährend von statten. An der Stelle aber, wo der Strahl des kalten Alkohols in das kochende Gemeng fließt, ist die Temperatur nicht 140; dadurch entsteht im ersten Moment Weinschwefelsäure, welche sich aber gleich darauf wieder zersetzt. Die Ätherbildung bei fortwährendem Einfliessen von Alkohol besteht daher in einer beständigen Bildung und fortwährenden Zersetzung der gebildeten Weinschwefelsäure. Die Annahme, als wäre zur Bildung des Äthers eine Temperatur von 140° nöthig, ist nach Wittstocks Versuchen nicht richtig. Man erhält schon Äther aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat und Alkohol bei einer Temperatur, die nicht zur Siedhitze des Wassers zu gehen braucht.

Die gegebene Theorie gilt jedoch nur für die Bildung des Äthers aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure; ob aber die Bildung des Äthers durch die sauren Chlor- und Flnorverbindungen, sowie durch Chlorzink und Chloreisen durch eine bloße Wasserentziehung zu erklären, oder ob anzunehmen sey, diese Stoffe bilden mit dem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen analog der Weinschwefelsäure, welche bei erhöhter Temperatur, wie diese, durch Wasser zersetzt werden, bleibt unentschieden. Kuhlmann hat eine ähnliche Ansicht wie Rose ausgesprochen (Annal. der Ch. und Pharm. XXXIII. 100).

Digitized by Google

Nach der ältern Methode destillirte man den Äther aus einem Gemeng von gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Alkohol (1. B. S. 278). In diesem ist im Anfang mehr Alkohol als nothwendig ist. Bei dem weitern Verfolg der Destillation wird aber in dem Maaß, als Äther abdestillirt, die Menge der Schwefelsäure immer überwiegender, und dadurch wird beim Kochen der ausgeschiedene Äther selbst zersetzt und erst in eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Äthyloxyd mit schwefelsaurem Ätherol und endlich in ölbildendes Gas verwandelt.

Diese Verwandlung ist aber nicht das Resultat einer bloßen Wasserentziehung, denn so wie die geringsten Spuren von Weinöl sich bei der Ätherdestillation zeigen, entwickelt sich eine entsprechende Menge von schwefliger Säure, die sich noch vermehrt, wenn ölbildendes Gas sich erzeugt. Diese beiden Körper verdanken ihre Entstehung der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Äther, wie diese Säure sie bei höheren Temperaturen auch auf andere organische Körper ausübt. Die Schwefelsäure wird in der Wärme durch organische Stoffe unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter Ausscheidung eines kohlenartigen Körpers schwarz gefärbt; dasselbe geschieht auch bei der Ätherdestillation, wenn sie bis zur Erzeugung des Weinöls und des ölbildenden Gases fortgesetzt wird. Sie setzt dann bei der Verdünnung mit Wasser die im 1. B. S. 280 erwähnte schwarze aufgequollene Substanz (schwarze Ossa) ab, die Erdmann für eine schwache Säure erkannte, die mit Basen höchst schwerauflösliche Salze bildet, so daß selbst das Kalisalz unauflöslich ist. Diese Säure hat den Namen Thiomelansäure erhalten; sie ist aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzt.

Verbindungen des Äthyls mit andern Stoffen.

Das Äthyl verbindet sich mit Chlor zu Äthylchlorür (leichter Salzäther 2. B. S. 74), mit Brom zu Äthylbromür (Bromwasserstoffäther), mit Jod zu Äthyljodür (Jodwasserstoffäther 1. B. S. 868), mit Schwefel zu Äthylsulphür (Schwefelwasserstoffsäureäther). Letzteres, das Äthylsulphür AeS, wird gebildet, wenn man Schwefeleisen mit von Alkohol absorbirtem Salzsäuregas behandelt, oder durch Destillation von Einfachschwefelkalium oder Schwefelbaryum mit schwefelsaurem Äthyloxyd-Kali unter Vermeidung von Wasser. Es ist farblos, dünnflüssig und zeichnet sich durch seinen widrigen, der Asa foetida ähnlichen Geruch aus.

Äthylsulphür-Schwefelwasserstoff, Mercaptan = AeS, SH_2

ist im 2. B. S. 644 beschrieben worden.

Die Verbindungen des Schwefeläthyls werden im Allgemeinen gebildet durch direktes Zusammenbringen der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Äthylsulphür-Schwefelwasserstoffs mit den entsprechenden Metalloxyden, mit deren Chloriden oder mit ihren Sauerstoffsalzen. Der Sauerstoff des Metalloxyds verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, damit Wasser bildend, während das Metall an seine Stelle tritt,

Digitized by Google

so daß die neue Verbindung aus Äthylsulphür und Schwefelmetall besteht. Je weniger fest in einem Oxyd der Sauerstoff gebunden ist, desto heftiger geschieht die Verbindung. Die Verbindungen des Äthylsulphürs mit Kalium- und Natrium-Sulphür können nur durch direktes Zusammenbringen von Kalium und Natrium mit Äthylsulphür-Schwefelwasserstoff gebildet werden, es entwickelt sich in diesem Fall Wasserstoffgas und es entstehen weiße krystallinische Verbindungen von Äthylsulphür mit Schwefelkalium oder -Natrium, die durch Wasser augenblicklich wieder in Kali und Äthylsulphür-Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Die übrigen Verbindungen sind farblos oder gelb, im Wasser unlöslich; durch Alkalien und die meisten Säuren unzerlegbar.

Äthylcyanür, Cyanwasserstoffsäureäther Ae, Cy2. Durch Erhitzen von schwefelsaurem Äthyloxydkali mit Cyankalium bereitet. Das Äthyloxyd in dem schwefelsauren Äthyloxydkali zerlegt sich mit Cyankalium in Kali, was sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Äthylcyanür, was überdestillirt. Das Äthylcyanür ist eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, leichter als Wasser, löst sich wenig im Wasser, ist mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniß mischbar, läßt sich entzünden, wird durch Quecksilberoxyd, nicht durch Alkalien, zerlegt; sehr giftig.

Äthylschwefelcyanür, bei Destillation von Schwefelcyankalium mit einem Gemeng von Schwefelsäure und Alkohol erhalten, zeichnet sich durch einen unerträglichen stinkenden Geruch aus und scheint frei von Stickstoff zu seyn.

Verbindungen des Äthyloxyds.

Es ist schon S. 831 2. B. erwähnt worden, daß sich der Äther gegen Säuren wie ein unorganisches, basisches Oxyd verhält. Es bildet mit den Sauerstoffsäuren neutrale und saure Salze; mit Wasserstoffsäuren bildet es Wasser und Verbindungen des Äthyls mit dem negativen Element der Wasserstoffsäure.

Die neutralen Äthyloxydsalze, Naphthen, zusammengesetzte Ätherarten (2. B. S. 69), sind ohne Reaktion auf Pflanzenfarben. Sie unterscheiden sich von den anorganischen Salzen dadurch, daß die Säure oder das Äthyloxyd bei gewöhnlicher Temperatur darin nicht ersetzbar sind durch andere Säuren oder durch Metalloxyde, wenn sie mit andern anorganischen Salzen vermischt werden; so gibt z. B. oxalsaures Äthyloxyd mit einer Auflösung von Chlorcalcium keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sie sind meist tropfbarflüssig, einige krystallisirbar, mehr oder weniger flüchtig, von starkem ätherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, wenig löslich im Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniß mischbar; an der Luft erlangen sie größtentheils sehr bald saure Reaktion durch Freiwerden der in ihnen enthaltenen Säure und Bildung von Alkohol; durch doppelte Wahlverwandtschaft und selbst durch ätzende Alkalien sind sie schwer zu zer-

Digitized by Google

legen; mit letztern werden sie aber in der Wärme schnell zersetzt; das Alkali verbindet sich mit der Säure zu einem wasserleeren Salz und das freiwerdende Äthyloxyd in statu nascenti mit dem Hydratwasser des Alkali zu Alkohol. Manche von diesen neutralen Salzen werden durch Alkalien und Metalloxyde nur zur Hälfte zersetzt, so daß Doppelsalze entstehen, welche Äthyloxyd und eine andere Base enthalten. Diese Doppelsalze sind im Wasser löslich, sie besitzen in Beziehung auf den Zustand der einen Base, des Äthyloxyds, den nemlichen Charakter wie die neutralen Salze, so daß also die Säuren durch die gewöhnlichen Reaktionen, welche den anorganischen Verbindungen angehören, nicht nachgewiesen werden können.

Die sauren Äthyloxydsalze, Äther- oder Weinsäuren bestehen, gleich andern sauren Salzen, aus 2 At. Säure und 1 At. Äthyloxyd; dieselben sind tropfbarflüssig, nicht krystallisirbar, von saurem Geschmack, ohne Geruch, im concentrirten Zustand besitzen sie aber eine gewisse Beständigkeit; sie lassen sich auf 100° erhitzen ohne Veränderung, manche davon, deren Säuren nicht oder nur wenig flüchtige Hydrate bilden, zerlegen sich bei einer höheren Temperatur in Äther, der sich abscheidet, und in das Hydrat der Säure, was zurückbleibt; werden diese sauren Salze mit vielem Wasser verdünnt, so zerlegen sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller in der Wärme; es entsteht ein Hydrat der Säure, und der sich abscheidende Äther vereinigt sich mit Wasser zu Alkohol. Werden die concentrirten sauren Äthylverbindungen mit andern Salzen der Destillation unterworfen, deren Säuren flüchtig sind und flüchtige Verbindungen mit Äthyloxyd bilden, so verbindet sich die Säure des Äthyloxydsalzes mit der Basis des andern Salzes, und das Äthyloxyd geht in Verbindung mit der flüchtigen Säure über; auf diesem Wege werden die neutralen Äthyloxydsalze mit flüchtigen Säuren dargestellt.

Äthyloxyd und Schwefelsäure.

Die neutrale Verbindung des Äthyloxyds mit Schwefelsäure ist nicht bekannt.

Saures schwefelsaures Äthyloxyd, Äther- oder Weinschwefelsäure = 2SO3. AeO ist im 1. B. S. 309 u. 2. B. 832 beschrieben worden. Diese Verbindung entsteht unmittelbar, wenn man Ätherdämpfe in Schwefelsäurehydrat leitet, so lange dieselben noch aufgenommen werden; wird dann die Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich der unverbundene Äther ab, und die gebildete Ätherschwefelsäure bleibt im Wasser aufgelöst. Das reinste saure schwefelsaure Äthyloxyd erhält man, wenn schwefelsaures Äthyloxyd-Ätherol (2. B. S. 830) mit 4 Th. Wasser gelinde erwärmt wird, wo sich Ätherol, in Gestalt eines gelben Öls (Weinöl), abscheidet, während sich die Weinschwefelsäure in Wasser auflöst. Die wein- oder ätherschwefelsauren Salze bestehen aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Äthyloxyd und 1 At. eines Metalloxyds; ihre Eigenschaften sind 2. B. S. 832 beschrieben.

Digitized by Google

Äthyloxyd und Phosphorsäure.

Saures phosphorsaures Äthyloxyd. Äther- oder Weinphosphorsäure = P_2O_5, AeO, $2H_2O$. Darstellung und Eigenschaften s. 2. B. S. 835.

In dieser Verbindung ist c Phosphorsäure enthalten. Verbindungen der a und b Phosphorsäure mit Äthyloxyd sind noch unbekannt. Wird die Ätherphosphorsäure mit Basen neutralisirt, so werden die darin enthaltenen 2 At. basisches Wasser durch ihre Äquivalente Metalloxyd ersetzt, es entstehen Salze mit 3 At. Basis, aus 1 At. Äthyloxyd und 2 At. eines Metalloxyds.

Das Äthyloxyd gibt mit der Kohlensäure 2 Verbindungen: einfach- und doppelt-kohlensauren Äther. Sie sind ohne pharmaceutisches Interesse, so wie auch die im 2. B. S. 90—92 kurz beschriebenen Verbindungen des Äthyloxyds mit der Oxalsäure, Weinsäure ꝛc. keine medicinische Anwendung gefunden haben.

Über alle diese und mehrere dergleichen Verbindungen findet man hinlängliche Belehrung in der von Liebig herausgegebenen 3. Auflage von Geiger's Handbuch der Pharmacie S. 696 bis 733.

Salpeteräther, Salzäther und Essigäther sind im 2. B. in eigenen Artikeln beschrieben worden.

Alcohol. Äthyloxydhydrat.

Formel: $C_4H_{12}O_2$ = AeO + Aq. 1. B. S. 291. 2. B. 836.

Den ersten Ursprung des Äthyls finden wir im Alkohol, welcher als Hydrat von Äthyloxyd anzusehen ist. Der Alkohol selbst ist ein Produkt der geistigen Gährung, über dessen Entstehung und Darstellung das Ausführliche bereits im 1. Band mitgetheilt wurde. Ich habe hier nur noch die Ansichten Liebigs über den Gährungsproceß, wie sie derselbe in den Annal. der Pharmac. XXX. S. 241 u. 363 und in seiner Schrift: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" entwickelt hat, mitzutheilen.

Der Proceß der Gährung ist die Fäulniß eines stickstofffreien Körpers, das heißt eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms, je nach ihren speciellen Anziehungen, zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustand der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulniß (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöhten Temperatur an, und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines in Fäulniß (Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene Pflanzenleim, der Kleber, das vegetabilische Eiweiß, die man im Allgemeinen mit Ferment bezeichnet, eignen sich hierzu am besten; faulende, thierische Stoffe können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen. Die Gährung oder Fäulniß findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höheren Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkenden Agen-

Digitized by Google

tien zeigt, daß die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlaßt eine neue Anordnung dieser Elemente, es entstehen neue zusammengesetzte Produkte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, daß die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, daß jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einfluß, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nemlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf, indem sie aufhören, in dem Zustand oder in der Ordnung zu beharren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich anderweitig nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den größten Theil des Sauerstoffs (Kohlensäure), auf der andern Seite eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält.

Nach Rose (Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LII. S. 293) ist der Traubenzucker die einzige gährungsfähige Zuckerart, welche durch den Einfluß von Ferment in die geistige Gährung übergehen kann, und alle andern Stoffe, welche derselben fähig sind, müssen vor dieser die Umwandlung in Traubenzucker erlitten haben. Eine Auflösung des Rohrzuckers erfordert eine weit größere Menge von Hefe, um in Gährung zu kommen, als eine Auflösung des Traubenzuckers, allein diese größere Quantität von Hefe ist deshalb nöthig, um die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker zu bewirken. Der Traubenzucker wird in der geistigen Gährung in Alkohol und Kohlensäure und zwar nahe zu gleichen Theilen umgewandelt. Wasserleerer, bei 100° getrockneter Traubenzucker ist nemlich $= C_{12}H_{24}O_{12}$ und zerfällt im Gährungsproceß in $4\,CO_2$ und $2\,C_4H_{12}O_2$, d. h. in 4 At. Kohlensäure und 2 At. Alkohol. Es geht daraus hervor, daß in der geistigen Gährung durch eine einfache Umsetzung der Elemente des Zuckers die neuen Produkte gebildet werden, ohne daß die Elemente des Ferments, welches die Metamorphose hervorbringt, Antheil daran nehmen. Das Ferment erleidet jedoch ebenfalls eine Veränderung, denn ein Theil desselben verschwindet während der Gährung, und wird der nach vollendeter Gährung übrigbleibende Antheil des Ferments aufs neue benutzt, um in frischem Zuckerwasser Gährung hervorzubringen, so nimmt seine Quantität wieder ab und was davon jetzt übrig bleibt, äußert nun auf frisches Zuckerwasser keine Einwirkung mehr. Das Ferment, welches diese Veränderung erlitten hat, ist seines Stickstoffs beraubt und in eine der Holzfaser ähnliche Substanz übergegangen. Sein Stickstoffgehalt findet sich in der gegohrnen Flüssigkeit

Digitized by Google

als Ammoniak wieder. Ist die Menge des Ferments im Verhältniß zu dem vorhandenen Zucker zu gering, so ist seine Fäulniß früher beendigt, als die Metamorphose des Zuckers; es bleibt Zucker unzersetzt, insofern die Ursache seiner Metamorphose, nemlich die Berührung mit einem in Zersetzung begriffenen Körper, fehlt. Ist die Menge des Ferments vorwaltend, so bleibt eine gewisse Menge in Zersetzung begriffen zurück. Diese in frisches Zuckerwasser gebracht, fährt fort, wieder Gährung zu erregen, bis sie selbst alle Perioden ihrer eignen Zersetzung durchlaufen hat. Eine gewisse Menge Hefe ist also erforderlich, um eine bestimmte Portion Zucker zur Vollendung seiner Metamorphose zu bringen, so zwar, daß 1½ Th. Hefe (in trockenem Zustand berechnet) die Gährung von 100 Th. Zucker bewirkt.

In den zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. in dem Saft der Trauben, Stachelbeeren ꝛc. ist ausser mehreren andern Substanzen noch ein eigenthümlicher stickstoffhaltiger Körper vorhanden, den man mit Kleber oder Pflanzenleim bezeichnet, welcher, so lange er noch in der Pflanze eingeschlossen ist, auf den gleichzeitig vorhandenen Zucker nicht einwirkt, nach dem Auspressen des Saftes aber durch Einwirkung des Sauerstoffs eine eigenthümliche Modifikation erleidet, in deren Folge er sich als unlöslich ausscheidet und nun die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken im Stande ist. Nach dem Beginnen der Gährung dieser Pflanzensäfte kann nun die Luft abgeschlossen werden, ohne daß damit selbst die Gährung und die Umänderung des übrigen Antheils der stickstoffhaltigen Substanz aufgehalten wird. Letztere schlägt sich fortwährend als sogenannte Hefe, Ferment, nieder, die nun an und für sich im hohen Grad das Vermögen besitzt, zuckerhaltige Flüssigkeiten zur Gährung zu disponiren. Die Gährung des reinen Zuckers in Berührung mit Ferment ist also sehr verschieden von der Gährung des Traubensaftes oder ähnlicher Säfte. In der erstern verschwindet das Ferment mit der Zersetzung des Zuckers, in der andern geht aber neben der Metamorphose des Zuckers eine Metamorphose der stickstoffhaltigen Substanz vor sich, in Folge welcher sie in Ferment übergeht. In dem einen Fall wird das Ferment also zerstört, in dem andern wird es gebildet.

Die Oxydation der stickstoffhaltigen Substanz, ihr Übergang in Ferment, geschieht wahrscheinlich auf Kosten des Sauerstoffs des Zuckers; in Folge dieser Bildung wird dann die gährende Flüssigkeit eine geringere Menge Alkohol liefern, als ihrem Zuckergehalt entspricht, eben weil eine Portion Zucker zur Verwandlung der stickstoffhaltigen Substanz in Ferment, in Hefe, und nicht zur Alkoholbildung verwendet wird. Durch die Desoxydation des Zuckers müssen aber neue wasserstoffreiche, oder sauerstoffarme, Verbindungen entstanden seyn, die den Kohlenstoff des Zuckers enthalten. Es ist auch eine wohlbekannte Erfahrung, daß der Wein, daß gegohrne Flüssigkeiten überhaupt neben dem Alkohol noch andere Produkte enthalten, Materien, welche vor der Gährung des Traubensaftes oder der Zucker hal-

Digitized by Google

tenden Flüssigkeiten darin nicht nachweisbar waren, z. B. Önanthsäureäther, Fuselöle. Diese Körper sind Produkte von Desoxydationsprocessen der in den gährenden Flüssigkeiten gelösten Materien, sie enthalten weniger Sauerstoff, als der Zucker oder Kleber, sie zeichnen sich durch einen großen Gehalt an Wasserstoff aus.

Berzelius und Mitscherlich leiten die Eigenschaft der Hefe, den Zucker zur Gährung zu disponiren, von der von ihnen sogenannten katalytischen Kraft ab, welche gewissen Körpern inwohnt und darin besteht, daß, wenn sie mit Stoffen in Berührung kommen, sie die bei gewissen Temperaturen schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß in Folge derselben sich die Elemente in einem zusammengesetzten Körper in andern Verhältnissen zu neuen Verbindungen ordnen. Der Zucker wird demnach durch den bloßen Contact mit der Hefe in Alkohol und Kohlensäure verwandelt werden.

Die Entfuselung des Alkohols kann durch die im 1. B. S. 299 angegebenen Mittel bewirkt werden. Am vollständigsten wird jedoch das Fuselöl zurückgehalten, wenn der Branntwein über weißes Wachs abgezogen wird (Czelechowsky chemisches Wörterbuch S. 642). Das Verfahren von Sömmerring (1. B. S. 304), den Alkohol zu entwässern, hat sich neuern Erfahrungen zufolge nicht bewährt, indem wasserhaltiger Alkohol bei Befolgung jenes Verfahrens nicht bedeutend an Stärke zugenommen hatte.

Oxydation des Alkohols durch Chromsäure.

Wirft man trockne, nach der Methode von Fritzsche bereitete Chromsäure in absoluten Alkohol, so wird derselbe unter heftigem Erglühen desoxydirt, und man erhält eine penetrant riechende, aldehydhaltige Flüssigkeit. Tropft man auf trockne Chromsäure wenig Alkohol, so entflammt sich letzterer augenblicklich und der reduzirte Theil der Chromsäure glüht noch längere Zeit fort. Bringt man in ein, etwa 1 Pfund Wasser fassendes, weißes, mit Alkoholdämpfen und atmosphärischer Luft gefülltes Arzneiglas ein wenig trockne Chromsäure, so entsteht eine Explosion, die aber gefahrlos ist, wenn man das Glas nicht verschließt. Hat man so die atmosphärische Luft ausgetrieben und bringt man schnell noch etwas Alkohol und Chromsäure in die Flasche und verschließt dieselbe, so sieht man die Zersetzung ruhig vor sich gehen. Das entstehende Chromoxyd wirbelt mit großer Geschwindigkeit, fortwährend glühend, in der sich bildenden Aldehydatmosphäre herum, so lange noch Spuren unzersetzten Alkohols da sind. Die Erscheinung nimmt sich im Dunkeln am schönsten aus (Böttger in d. Annalen der Chem. u. Ph. XXXVII. S. 117).

Verbindungen des Alkohols.

Graham hat durch zahlreiche Versuche gezeigt, daß sich der Alkohol mit vielen neutralen Chlormetallen, wie mit Chlorcalcium, Chlormagnium, Chlormangan, Chlorzink ꝛc. verbinden kann, und er hat angenommen, daß in diesen Verbindungen der Alkohol genau die Rolle des Krystallwassers

Digitized by Google

spiele. Kulmann (Annal. d. Pharm. XXXIII. 101) vergleicht die Verbindungen des Alkohols mit den sauren Chlormetallen und den basischen Oxyden gleichfalls mit denen des Wassers; in den neutralen Verbindungen übernimmt der Alkohol die Rolle des Krystallwassers; in Verbindung mit basischen Stoffen spielt er die einer Säure, und in Verbindung mit den sauren, namentlich mit den sauren Chlormetallen, die einer Basis.

Auflöslichkeit der Salze in Alkohol.

Im 1. B. S. 308 findet sich die Angabe, daß alle zerfließlichen Salze in Alkohol löslich sind; hiervon ist aber das einfach kohlensaure Kali, welches an der Luft so schnell zerfließt, auszunehmen.

Pelouze hat die Beobachtung gemacht, daß manche mit Alkohol versetzte starke Mineralsäuren, so wie alkoholische Auflösungen von organischen Säuren, kohlensaure Salze nicht zu zerlegen vermögen. Eine Auflösung von salzsaurem Gas in Alkohol zerlegt nicht das kohlensaure Kali, aber kohlensaure Baryt-, Strontian- und Bittererde, so wie kohlensaures Natrum werden mit Heftigkeit zersetzt. So wird eine Auflösung von essigsaurem Kali in Alkohol durch kohlensaures Gas unter Fällung von doppeltkohlensaurem Kali zerlegt, während die abgeschiedene Essigsäure zum Theil mit dem Alkohol Essigäther bildet. Vermischt man eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser mit Essigsäure von 1,063 sp. G., der man ihr doppeltes Gewicht Alkohol zugesetzt hat, so schlägt sich ohne Aufbrausen doppeltkohlensaures Kali nieder, während die alkoholische Flüssigkeit essigsaures Kali enthält.

Zur Prüfung auf die Reinheit des Alkohols.

Ausser der im 1. B. S. 309 angeführten Probe auf Fuselöl, wird sich dasselbe auch dadurch zu erkennen geben, daß, wenn man etwa 1000 Gran des zu prüfenden Alkohols mit 30 Gran Ätzkaliflüssigkeit vermischt, die Mischung in einer Porcellanschaale über der Lampe bis auf den achten Theil verdunstet und nun zu dem Rückstand verdünnte Schwefelsäure zumischt, sich sogleich der eigenthümlich widerliche Geruch des Öls einstellt. Ein von Fuselöl freier Alkohol darf auch, auf der Hand verdunstet, keinen Geruch auf derselben zurücklassen.

Der Branntwein soll zuweilen über Tabacksblätter oder andere scharfe, den Gaumen reitzende Stoffe, abdestillirt werden, wodurch Nicotin und dgl. mit dem Branntwein übergehen und denselben, bei geringerem Alkoholgehalt, berauschender machen. Ein solcher Branntwein wird auf genäßte Reagenzpapiere alkalisch reagiren und nachdem zuvor einige Tropfen Silberlösung zugesetzt worden, eine röthliche Farbe annehmen. Letztere Erscheinung wird überhaupt jedesmal eintreten, wenn dem Alkohol organische Substanzen beigemischt oder derselbe in hölzernen Gefäßen aufbewahrt worden ist.

Zuweilen, besonders im Herbst, wo das Getraide noch viel von seiner ursprünglichen Feuchtigkeit enthält, wird ein Branntwein erhalten, welcher

Digitized by Google

einen eigenen flüchtigen Stoff enthält, der besonders beim Riechen an dem erwärmten Branntwein Augen und Nase reizt, und ähnlich wie eine Auflösung des Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker, und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden. Es ist unbekannt, wie dieser Stoff entsteht und was er ist. Er verbindet sich nicht mit Basen; da er flüchtiger als Branntwein ist, so läßt er sich durch Destillation des letztern in einer concentrirten Form erhalten. Vermittelst eines fetten Öls läßt er sich aus dem Alkohol, besonders dem verdünnten, ausziehen, und durch Destillation des Öls mit Wasser erhält man ihn in destillirtem Wasser aufgelöst. Nach 2 bis 3 Monaten verschwindet er gänzlich aus dem Branntwein, selbst wenn dieser in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird; wahrscheinlich erleidet er hierbei eine freiwillige Zersetzung. In Wasser aufgelöst, erhält er sich am längsten (Duflos Theorie u. Praxis S. 450).

Auch auf Abwesenheit metallischer Verunreinigungen, als Blei, Kupfer, Arsen, ist der Alkohol zu prüfen. Man erforscht die Anwesenheit der genannten Metalle auf die Weise, daß man zu 8—16 Unzen von dem verdächtigen Alkohol reine Salzsäure bis zur starken sauren Reaktion zusetzt, den Alkohol abdunstet, den wässerigen Rückstand filtrirt und mit Schwefelwasserstoffgas anschwängert; wenn metallfreier Alkohol angewandt worden, so findet keine Reaktion statt, gegentheils tritt eine mehr oder weniger farbige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein.

Aldehyd, Acetyloxydhydrat. $C_4H_6O + Aq.$

Zusatz zu 1. B. S. 311. 2. B. S. 340.

Im Essigsäurebildungsproceß scheint die Bildung des Aldehyds jedesmal jener der Essigsäure vorauszugehen. Der Aldehyd ist (s. oben S. 3) das Oxydhydrat eines eigenthümlichen Radikals, des Acetyls. Er verwandelt sich von selbst beim Aufbewahren in zwei mit ihm und untereinander gleich zusammengesetzte Körper, wovon der eine bei gewöhnlicher Temperatur fest (Metaldehyd), der andere flüssig ist (Elaldehyd).

Der Aldehyd besitzt eine große Neigung sich in Körper von andern Eigenschaften umzuwandeln, und diesem Umstand ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß durch seine Zersetzung mit Chlor mannichfaltige und neue Produkte entstehen, die mit denen, welche aus Alkohol direct gebildet werden, wenig Ähnlichkeit besitzen.

Aldehydsäure. Acetylige Säure. $C_4H_6O_2 + Aq.$

Zusatz zu 1. B. S. 313.

Die acetylige Säure, einen Gemengtheil der sogenannten Lampensäure ausmachend, wird rein, wiewohl mit vielem Wasser verdünnt erhalten, wenn man in die Flüssigkeit, welche bei Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxyd entsteht, Schwefelwasserstoffsäure bis zur Zersetzung des Silbersalzes leitet und die Flüssigkeit (acetylige Säure) von dem Schwefelsilber abfiltrirt. Die acetylige Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch, Lakmus röthend; sie neutralisirt zwar die Alkalien

Digitized by Google

und Metalloxyde, allein ihre Salze lassen sich nicht rein darstellen; die Auflösungen der alkalischen Salze färben sich in der Wärme dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und Aldehydharz zerlegt. Wird die acetylige Säure mit sauerstoffreichen Körpern in Berührung gebracht, so verwandelt sie sich durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Essigsäure.

Alkarsin und Alkargen.

Zusatz zu 2. B. S. 877.

Das Radikal, welches in dem Alkarsin und Alkargen enthalten ist, besteht aus $C_4H_{12}As_2$; dasselbe wurde von Berzelius Kakodyl genannt, in Bezug auf den höchst widrigen Geruch aller seiner Verbindungen. Das Alkarsin ist Kakodyloxyd $C_4H_{12}As_2O$, sein Sauerstoff kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff gegen Schwefel, und durch andere Wasserstoffsäuren gegen Salzbilder ausgewechselt werden. Mit Salpetersäure und Phosphorsäure bildet es Salze, die nicht krystallisiren, mit Schwefelsäure dagegen ein, in weißen Nadeln anschießendes Salz. — Das Alkargen ist Kakodylsäure $C_4H_{12}As_2O_4$: es giebt aber eine niedrigere Säure-Stufe, die zwischen dieser und dem Oxyd liegt, die dem letztern ähnlich ist, aber in der Luft nicht raucht.

Alumina. Argilla pura. Alaunerde.

Formel: Al_2O_3. 1. B. S. 314.

Die Alaunerde ist in neuerer Zeit als Arzneimittel angewendet worden. Nach der sächsischen Pharmac. wird eine Alaunauflösung mit kohlensaurem Kali gefällt, die ausgeschiedene Alaunerde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Sie enthält aber noch Schwefelsäure und Kali, was indessen ihrer medizinischen Anwendung keinen Eintrag thut. Nach Geiger (Pharm. universal.) wird die durch kohlensaures Kali gefällte Alaunerde wieder in Salzsäure aufgelöst und aus dieser Auflösung die Erde aufs neue durch Ammoniakflüssigkeit präcipitirt. Nach Duflos werden gleiche Theile eisenfreier Alaun und krystallisirtes Chlorbaryum in 20 Th. Wasser aufgelöst und die von dem ausgeschiedenen Schwerspath abfiltrirte Flüssigkeit durch Ätzammoniak zerlegt. Der wohlausgewaschene Niederschlag wird entweder zwischen vielfachem Fließpapier oder auf gebrannten Thonplatten ausgebreitet und getrocknet. Auf diesem Weg wird das schwefelsaure Doppelsalz (Alaun) in ein salzsaures verwandelt und daraus die Alaunerde schwefelsäurefrei als Hydrat gewonnen. Dasselbe bildet zerrieben ein weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver; es enthält noch einen kleinen Rückhalt des Fällungsmittels, welches erst durch Glühen vollständig entfernt werden kann, wodurch aber das Alaunerdehydrat seine säureabsorbirende Eigenschaft verlieren würde, da die Alaunerde nach Verlust des Hydratwassers sehr schwer von Säuren aufgelöst wird.

Amid s. 2. B. S. 17. 103.

Ammoniacum. Flüchtiges Alkali.

Formel: N_2H_6 = Ak. 1. B. S. 320. 2. B. S. 841.

Über die Bereitung der Ätzammoniakflüssigkeit hat Ohlert im Archiv

Digitized by Google

d. Pharm. XXX. S. 63 seine Erfahrungen mitgetheilt. Er wendet das Gemeng aus Salmiak und Kalk nicht nur trocken, sondern auch in allen Verhältnissen mit Wasser gemischt an und bedient sich der gewöhnlichen kupfernen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohr und des Woulf'schen Apparats. Selbst im Sommer geht die Destillation gefahrlos von statten, wenn nur die erste Flasche leer bleibt und nicht abgekühlt wird, die 2te und 3te als eigentliche Absorptionsflaschen zur Hälfte etwa mit dest. Wasser gefüllt, so kalt als möglich gehalten werden, in den letztern beiden Flaschen die Röhren, der leichteren Aufnahme des Gases wegen, beinahe bis auf den Boden der Flaschen gehen und diese Röhren durchschnitten und mit Kautschuk wieder verbunden sind, damit man, wenn die Gasentwicklung aufhört und selbst bei etwas verstärktem Feuer in den Röhren dennoch die Flüssigkeit zurückzusteigen anfängt, die erste Röhre sofort durch Lösen des Kautschukverbandes, also auch die leere von der Absorptionsflasche trennen und dadurch das Zurücksteigen verhindern könne. Der von Dzondi empfohlene Liquor ammonii caustici spirituosus ist eine gesättigte Auflösung von Ammoniak in Alkohol (Sp. vini rectificatiss.); er ist demnach viel reicher an Alkohol und Ammoniak als der Liq. ammon. vinos. der Pharmacopoe. Die Bereitung ist ganz dieselbe wie beim wässerigen Salmiakgeist, nur daß Alkohol statt Wasser vorgeschlagen, und dieser vollkommen mit dem Gas gesättigt wird. Er enthält gegen 16—20 PC. Ammoniak, ist klar, durchdringend ammoniakalisch riechend, und, auf die Haut gebracht, die Empfindung von Kälte zurücklassend.

Ammoniaksalze 1. B. S. 325. Das Ammoniak neutralisirt die Säuren vollständig. Mit den Sauerstoffsäuren verbindet sich das Ammoniak in der Regel nur bei Gegenwart von Wasser, von welchem das Salz 1 Atom innig bindet, welches sich in der Hitze nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben läßt. Die Menge dieses Wassers ist gerade so groß, daß man sich den Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak Ammonium, und dieses mit dem Sauerstoff Ammoniumoxyd bildend denken kann. Das wasserhaltige schwefelsaure Ammoniak $SO_3 + H_6N_2 + Aq.$ kann angesehen werden als schwefelsaures Ammoniumoxyd $SO_3 + H_8N_2O$. Wenn demnach schwefelsaures Ammoniak durch Kalk zersetzt wird, so entsteht schwefelsaure Kalkerde und das Ammoniumoxyd zerfällt in Ammoniak und Wasser. Mit den Wasserstoffsäuren kann sich das Ammoniak zu wasserfreien Salzen verbinden. Nach der alten Ansicht lassen sich diese Verbindungen als wasserstoffsaures Ammoniak betrachten. Allein es läßt sich ebenfalls der Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak zu Ammonium und dieses mit dem Radikal der Säure verbunden denken, so daß der Salmiak angesehen werden kann als chlorwasserstoffsaures Ammoniak $H_6N_2 + H_2Chl$, oder als Chlorammonium $H_8N_2 + Chl$ (verglichen mit S. 556 1. B.).

Das Ammonium-Amalgam (1. B. S. 322) hält Grove (Pogg. Annal. LIV. S. 101) nur für ein durch absorbirtes Wasserstoffgas aufgetriebenes Stickstoffquecksilber.

Digitized by Google

Zu 1. B. S. 328. Einfach Schwefelammonium, hydrothionsaures Ammoniak (1. B. S. 328) bildet sich nur dann, wenn man in einer auf — 18° erkalteten Röhre 1 Maaß Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr als 2 Maaß Ammoniakgas zusammentreten läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich beide Gase nur zu gleichen Maaßen, doppelthydrothionsaures Ammoniak bildend. Wird Salmiak mit nicht überschüssigem Einfach-Schwefelkalium sublimirt, so erhält man, jenachdem die Vorlage bis auf — 18° erkaltet ist oder nicht, einfach- oder doppelthydrothionsaures Ammoniak.

Zweifach hydrothionsaures Ammoniak ist 1. B. S. 328 als hydrothionsaures Schwefelammonium beschrieben worden.

Die flüchtige Schwefelleber, Liquor fumans Boylii, ist die höchste Schwefelungsstufe des Ammoniums und wird auch als hydrothionigsaures Ammoniak betrachtet.

Amygdalin. 1. B. S. 392. 2. B. 181. 965.

Bette (Annal. d. Pharm. XXX. S. 211) gibt zur Darstellung des Amygdalins folgende Vorschrift: 6 Pfund bittere Mandeln werden gröblich gestoßen und, ohne sie vorher zu erwärmen, ausgepreßt. Der Mandelkuchen wird aufs neue zerstoßen und noch einmal gepreßt. Das erhaltene fette Öl beträgt ungefähr 33 Unzen. Der Kuchen wird nun wieder zu Pulver gestoßen und dieses 1 Stunde lang mit 12 Pfund gewöhnlichem Alkohol in einem Destillirapparat gekocht, der am besten so gestaltet ist, daß sich die Dämpfe größtentheils darin wieder verdichten und zurückfließen können. Hierauf wird der Alkohol durch Leinwand abfiltrirt, der Rückstand ausgepreßt, letzterer wieder zerstoßen, noch einmal mit 9 Pf. Alkohol eine Stunde lang gekocht und abermals ausgepreßt. Aus den alkoholischen Abkochungen setzt sich beim Erkalten eine neue Portion Mandelöl zu Boden, von dem man das Liquidum durch Papier abfiltrirt mit der Vorsicht, daß sich demselben nichts von dem Öl einmischt. Die Flüssigkeit wird darauf destillirt, so lange noch starker Alkohol übergeht, der Rückstand aus dem Destillirgefäß ausgegossen, dieses mit ein wenig Alkohol nachgespühlt und sämmtliches Liquidum durch Leinwand colirt. Auf dem Seihtuch bleibt eine schaumige Masse zurück, aber etwas Öl geht mit durch. Die filtrirte Lösung wird 24 Stunden lang an einen kalten Ort gestellt, wobei sie durch sich ausscheidendes Amygdalin erstarrt. Man vermischt sie mit ein wenig kaltem Alkohol, so daß sie flüssiger wird, und bringt sie auf ein mit weißem Löschpapier belegtes Seihtuch. Nachdem die syrupartige Flüssigkeit abgelaufen ist, wird der Rückstand ein paarmal mit kaltem Alkohol abgewaschen und dann stark ausgepreßt. Der zurückgebliebene Amygdalinkuchen wird wieder mit kaltem Alkohol zerrührt und noch einmal ausgepreßt. Dann löst man das Amygdalin in der Wärme in 32 Unzen Alkohol, filtrirt die Lösung kochend heiß und stellt sie zum Krystallisiren bei Seite. Aus 6 Pfund kleinen bittern Mandeln wurden 17 Drachmen Amygdalin erhalten, von großen Mandeln aber einmal 22 Drachmen. Das fette Öl, welches sich aus der ersten Alkohollösung abgesetzt hat, wird ein paarmal mit Wasser ausgekocht; es be-

Digitized by Google

trägt 8 Unzen und macht mit dem durch Auspressen erhaltenen zusammen 41 Unzen von 6 Pfund bittern Mandeln. Die abfiltrirte syrupartige Flüssigkeit wird durch Destillation von Alkohol befreit, mit 4 Pfund Wasser verdünnt und mit ¼ Pfund zerstoßenen und durch Pressen von Öl befreiten Kuchens von süßen Mandeln vermischt, worauf das Gemisch durch Destillation 24 Unzen völlig gutes Bittermandelwasser liefert. Bei dieser Arbeit ist es nöthig auf 2 Umstände zu achten: 1.) daß das Öl so vollständig als möglich mechanisch abgeschieden werde, und 2.) daß die syrupartige Mutterlauge so gut wie möglich mit Alkohol abgespühlt werde, wozu nicht viel Alkohol nöthig ist; das Auspressen ist dann leicht zu bewerkstelligen; aber ohne dieses Ausziehen des Syrups zerreißt das Seihtuch leicht und es wird dann viel von der Masse herumgeworfen. — Auch Herberger hat eine fast gleiche Bereitungsmethode (s. Buchn. Repert. XVII. S. 383) angegeben.

Winkler (B. Repert. 16. S. 327) hat auch aus Pflaumenkernen eine geringe Menge Amygdalin erhalten neben einer andern krystallinisch-körnigen bittermandelähnlich bitter schmeckenden Substanz, die jedoch wahrscheinlich ein Gemisch von mehreren Stoffen ist, welche aber bei der Behandlung mit Emulsin kein Bittermandelöl lieferte. Aus Prunus padus schied Winkler (B. Rep. XVII. S. 156) einen durchscheinenden, gummiähnlichen Körper, der bei der Destillation mit Emulsin Bittermandelwasser gab. Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wurde zwar ein nach Bittermandelöl riechendes, aber blausäurefreies Wasser erhalten. Er sieht daher diesen Stoff als amorphes Amygdalin an, welches, wie das Amygdalin der bittern Mandeln, unter Mitwirkung von Emulsin in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt. Berzelius glaubt jedoch, daß derselbe ein Gemisch von andern Stoffen mit ein wenig Amygdalin sei, welches letztere durch die erstern verhindert werde, sich in Krystallform abzuscheiden. Dasselbe amorphe Amygdalin stellt Winkler u. Simon auch aus getrockneten Kirschlorbeerblättern auf folgende Weise dar. Die Blätter werden so lange mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. ausgezogen, als derselbe noch gefärbt erscheint. Von dem erhaltenen Auszug wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der extractartige Rückstand in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wird längere Zeit mit Bleiglätte geschüttelt zur Entfernung der Gerbsäure und der gefärbten Substanzen, und die helle, reingelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Extractdicke gebracht.

Heumann (Buchn. Rep. 25) erhielt aus 2 Unzen Sem. pruni padi 14 Gran weißes, krystallisirtes Amygdalin, aus der Rinde aber nur die amorphe Modifikation. Das über die Rinde abdestillirte Wasser zeigte gegen Ätzammoniak gleiche Reaktion wie das Bittermandelwasser.

Amygdalinsäure s. 2. B. S. 181.

Digitized by Google

Amylum. Stärkmehl. Formel des bei 100 getrockneten reinen Stärkmehls $C_{12}H_{20}O_{10}$. 1. B. S. 331. 843.

In reinem oder gereinigtem Zustand besitzen alle Stärkmehlarten, aus welchen Pflanzen oder Pflanzentheilen sie auch dargestellt seyn mögen, einerlei Zusammensetzung. So wie das Stärkmehl aus den Pflanzenstoffen ausgeschieden wird, ist es aber nicht rein, sondern enthält Fett, Wachs, Cautschuck ꝛc., die Weizenstärke auch Kleber. Es wird von diesen Beimischungen befreit, wenn man es zuerst mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol kocht, dann mit reinem Alkohol und zuletzt mit reinem Wasser auswascht.

Das Stärkmehl ist luftbeständig, von 1,58 sp. Gew. Lufttrocken enthält es 12—18 PC. Wasser, welches es beim anhaltenden Erhitzen über dem Wasserbad zum Theil verliert. Im luftleeren Raum, bei 20° getrocknet, behält es 9 PC. Wasser zurück. Mit Feuchtigkeit gesättigt, enthält es 35 PC., und naß gepreßt 45 PC. Wasser.

Zu 2. B. S. 844. Der mit gereinigtem Stärkmehl bereitete Kleister ist durchsichtig oder durchscheinend, mit gewöhnlichem Stärkmehl erhält man ihn trüb, milchähnlich. Der Kleister von Weizen- und Reisstärke (welche die kleinsten Körnchen haben) ist zusammenhängend, schmierig, der Kleister von Kartoffelstärke hingegen gallertartig. Die scheinbare Auflösung des Stärkmehls in Wasser wird mit Jodauflösung vermischt dunkelblau, mit derselben Farbe durchs Filtrum gehend. Unter dem Microscop betrachtet, erkennt man leicht, daß die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Vermischt man die blaue Flüssigkeit mit gallertartiger Thonerde oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase, so schlägt sich die Jodstärke damit nieder, und die obenauf schwimmende Flüssigkeit ist farblos. Eine innigere Verbindung von Jod und Stärkmehl erhält man auf die Seite 332 u. 853 1. B. angegebene Weise. Nach Böttger (Annal. der Pharm. XXXIII. S. 94) stellt man diese Verbindung auf die Weise dar, daß man in der von sehr verdünntem Stärkkleister abfiltrirten klaren Flüssigkeit Jodkalium auflöst und Chlorwasser zusetzt, wo das Jodstärkmehl als ein blaues Pulver niederfällt. Der Niederschlag, Spuren von Salzsäure enthaltend, löst sich in reinem Wasser.

Verhalten des Stärkmehls zu Säuren. s. 1. B. S. 333.

Verdünnte Schwefelsäure schützt das frisch dargestellte Stärkmehl vor dem Schimmeln auf längere Zeit.

Mit concentrirter Salpetersäure von 1,5 sp. G. geht das Stärkmehl eine Verbindung ein, die den Namen Xyloidin erhalten hat. Man stellt dasselbe dar, wenn man Stärkmehl mit Salpetersäure von der angegebenen Stärke zusammenreibt und sobald das Stärkmehl verschwunden ist, die gelbe Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wodurch das Xyloidin vollständig gefällt wird. Nach dem vollkommenen Austrocknen ist das Xyloidin pulverförmig, weiß, geschmacklos, Lakmus nicht röthend, erweicht in kochendem Wasser, darin zusammenbackend, ohne sich aufzulösen; ist auch in Alkohol

Digitized by Google

unlöslich. Wird Pyroidin in concentrirter Salpetersäure gelöst, so wird dasselbe allmählig in eine neue Säure umgewandelt, beim Kochen mit Salpetersäure geht es aber in Oxalsäure über. Durch Kalilauge wird es in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden.

Verdünnte Alkalien verändern das Stärkmehl nicht; wird eine concentrirte Kalilösung mit Stärkmehl zusammengerieben, so entsteht eine durchsichtige gallertartige, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung. Wird eine Auflösung von Stärkmehl mit Boraxlösung vermischt, so coagulirt die Masse. Phosphorsaurer Kalk löst sich in einer Abkochung von Stärkmehlkleister in bemerklicher Menge auf.

Bromstärkmehl s. 1. B. S. 457. Eine Auflösung von Stärkmehl in Salzsäure gibt mit Brom einen orangegelben Niederschlag, der sich beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur unter Verflüchtigung des Broms schon zerlegt.

Amylum Dauci ist in neuerer Zeit als Arzneimittel empfohlen worden. Nach Torosiewicz ist die zweckmäßigste Gewinnung desselben die, daß man die frische Wurzel zu feinem Brei zerreibt, gut auspreßt, und aus dem erhaltenen Saft nach zwölfstündigem Aussetzen an einem kühlen Ort die Stärke absondert, mit Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Das Möhrenstärkmehl besitzt eine gelblichweiße Farbe, ist von einem etwas süßlich aromatischen Geschmack und entfernt veilchenartigen Geruch. Es ist im Anfühlen viel rauher, als die bekannten Stärkarten, und ohne Glanz. Das specifische Gew. ist 1,476. Aus einer verdünnten Auflösung im kochenden Wasser scheidet sich eine geringe Menge von gelber Substanz aus. Ein Gemeng der gemeinen Stärke mit dem geronnenen, ausgetrockneten Eiweißstoff des Möhrensaftes läßt sich leicht dadurch entdecken, daß die echte Möhrenstärke ein gleichförmiges Pulver darstellt; wogegen in dem Gemenge, wenn es auch ganz fein gerieben ist, immer graue Stäubchen mit freiem Auge zu unterscheiden sind. Der Möhrenstärke hängen noch ätherische und fette Öltheilchen an, welche wohl hauptsächlich ihre Wirkung begründen.

Über das Bryonia-Stärkmehl hat Riegel (s. Jahrbuch f. praktische Pharmac. 6. B. S. 35) Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß die chemischen Unterscheidungs-Merkmale der verschiedenen Stärkmehlarten nicht zu den sichern zu zählen sind, daß aber die Ansicht Büchners, das weiße, geruch- und geschmacklose, leichte, lockere Bryonia-Satzmehl könne das Arrow-Root (s. 1. B. 336) ersetzen, eine wohl begründete seyn dürfte.

Übrigens hängt von dem Gehalt an fremden Stoffen in vielen Stärkmehlarten ihre besondere Wirkung auf den Organismus ab, welche bei Stärkmehl aus Aronwurzel oder Schwerdtlilien von einer Beimischung des in diesen Wurzeln enthaltenen wirksamen harzartigen Bestandtheils herrührt.

Anemonin und Anemonsäure. s. 1. B. 751. 2. B. S. 932.

Digitized by Google

Antimonium. 1. B. S. 338. 2. B. 847.

Zusatz zu 2. B. S. 849.

Aus Brechweinstein erhaltenes, ganz reines Antimon ist nach Capitaine (Journ. d. Pharmac. XXV. S. 316) weit schmelzbarer, als käufliches oder auch das nach andern Methoden gereinigte Antimon (2. B. 847). Vor dem Löthrohr geschmolzen gibt es ein Kügelchen, welches nach dem Erstarren weit glänzender bleibt, als bei den andern Sorten Antimon. Das körnig-krystallinische oder kleinblättrige Gefüge ist kein Kennzeichen chemisch reinen Antimons und kann auch mit unreinem Antimon erzeugt werden, wenn man es in kleinen Mengen schmilzt und erkalten läßt. Die kleine Masse erlaubt keine so langsame Abkühlung, als sie zu Erzeugung der großen Blätter des käuflichen Antimons nöthig ist.

Antimonoxyd.

Zusatz zu 1. B. S. 344.

Das durch Behandlung des metall. Antimons mit Salpetersäure dargestellte Oxyd soll bald ein Gemenge von Antimonoxyd mit Metall, bald mit den höhern Oxydationsstufen des Antimons seyn. Winkler (Jahrbuch für prakt. Pharm. IV. S. 65) stellte jedoch nach der erwähnten Methode ein reines Antimonoxyd auf folgende Weise dar. 10 Unzen möglichst fein gepulvertes Antimonmetall werden in einer Abrauchschale mit 30 Unzen roher Salpetersäure von 1,3 sp. Gew., welche man von dieser Stärke durch Mischen gleicher Gewichtstheile Säure von 1,517 sp. G. (wie man solche durch Destillation eines Gemischs von gleichen Gewichtstheilen Salpeters mit engl. Vitriolöl, ohne Wasserzusatz erhält) und Wasser gewinnt, so lange unter beständigem Umrühren mittelst eines Glasstabs über mäßigem Kohlenfeuer erhitzt, bis keine Entwicklung von salpetriger Säure mehr bemerkbar ist; hierauf werden noch 6 Unzen Salpetersäure von derselben Stärke zugesetzt, und das Erhitzen der Mischung unter fortgesetztem Umrühren unterhalten, bis die suspendirte pulverige Masse völlig weiß erscheint. Zur vollständigen Oxydation der angegebenen Menge Antimons reicht die vorgeschriebene Menge Säure vollständig aus, und ist noch in hinlänglichem Überschuß vorhanden, um fremde Bestandtheile des Antimons aufzunehmen. Man verdünnt hierauf die Mischung mit Wasser, und wäscht das sich sehr leicht und vollständig ablagernde salpetersaure Antimonoxyd wiederholt mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr merklich sauer reagirt. Durch Digestion mit kohlensaurer Natrumlösung oder mit Ätzammoniakflüssigkeit läßt sich das salpetersaure Antimonoxyd leicht entsäuern, und man erhält aus der angegebenen Menge Antimon 12 Unzen Oxyd.

Erhitzt man das salpetersaure Antimonoxyd über der Alkohollampe, so ist der gelbe Rückstand ein sauerstoffreicheres Oxyd. Die bei Darstellung des salpetersauren Antimonoxyds aus gewöhnlichem käuflichen Antimon erhaltenen Abwaschflüssigkeiten enthalten Blei, Kupfer und eine geringe Menge Arsen aufgelöst. Auch bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,517 sp.

Digitized by Google

Gew., und zwar unter Einwirkung derſelben mäßigen Temperatur, wird faſt nur Antimonoxyd gebildet.

Roſe (Pogg. Ann. LIII. S. 161) gibt folgende Vorſchrift zur Darſtellung eines reinen Antimonoxyds. 1 Th. fein gepulvertes Schwefelantimon wird in 3½ Th. rauchender Salzſäure aufgelöſt und die klare Auflöſung der Deſtillation unterworfen. Das zuerſt übergehende Deſtillat, faſt nur Salzſäure enthaltend, ſtellt man bei Seite, und fängt das Deſtillat beſonders auf, ſobald die übergehende Flüſſigkeit durch Zuſatz von Waſſer milchicht wird. Geht bei mäßiger Hitze nichts mehr über, ſo unterbricht man die Deſtillation, verdünnt das Deſtillat mit Waſſer und zerſetzt das ausgeſchiedene Algarothpulver durch eine Auflöſung von kohlenſaurem Natrum. Durch Auswaſchen befreit man das Antimonoxyd von dem Natrumſalz.

Preuß (Annal. d. Pharm. XXXI. S. 197) ſtellt das Antimonoxyd auf die Weiſe dar, daß er ein Gemeng von Antimonmetall (18½ Th.), Salpeter (9¾ Th.) und doppeltſchwefelſ. Kali (8½ Th.) in einem rothglühenden Tiegel verpufft, die erhaltene Salzmaſſe mit Waſſer auskocht und dieſes Auskochen mit Zuſatz von verdünnter Schwefelſäure wiederholt. Aus der erſten Abkochung ſchlagen Säuren ein hellrothfarbenes Schwefelantimon nieder, in Verbindung mit dem etwa im angewandten Antimon enthaltenen Arſen. Das ſo dargeſtellte, im Rückſtand verbleibende, nicht ganz eiſenfreie Oxyd bildet nach dem Trocknen ein lichtbraungelbes Pulver, das ſich vorzüglich gut zur Darſtellung des Brechweinſteins eignet. Derſelbe wird gleich bei der erſten Kryſtalliſation rein erhalten, wenn man die Lauge einigemal mit einem Zuſatz von Knochenkohle aufkocht, wodurch aller Eiſengehalt entfernt wird. Auch bleibt das Eiſenoxyd ungelöſt zurück, wenn man keinen Überſchuß von Weinſtein anwendet und nicht zu lange kocht.

Durand (Journ. de Chim. et de Pharm. 1842. S. 354) hat über den Einfluß der Darſtellungsweiſe auf die Beſchaffenheit des Antimonoxyds vielfache Verſuche angeſtellt, durch welche er auf folgende Schlußfolgerungen gekommen iſt: 1.) Das durch Zerſetzung des Algarothpulvers mittelſt kohlenſauren Alkalis dargeſtellte Antimonoxyd hat eine von jener des aus Brechweinſtein abgeſchiedenen Antimonoxyds verſchiedene mediziniſche Wirkſamkeit. 2.) Letzteres, es möge durch Ammoniak oder ein fixes kohlenſaures Alkali abgeſondert ſeyn, erregt nie Erbrechen, und iſt ein verläſſiges, durch die übrigen Eigenſchaften des Antimons ausgezeichnetes, Heilmittel. 3.) Das auf erſterem Wege dargeſtellte Präparat wirkt bald mehr, bald weniger brechenerregend, und iſt ein unzuverläſſiges Mittel. 4.) Es verdankt ſeine brechenerregende Eigenſchaft nicht einem Rückhalt an Arſen, ſondern an mehr oder weniger Antimonchlorür; je öfter man es aber auswäſcht, deſto mehr wird es von Chlorür befreit, doch iſt es nur durch ſehr lange fortgeſetztes Auswaſchen möglich, alles Chlorür zu entfernen. 6.) Aus dem Brechweinſtein läßt ſich das Antimonoxyd durch Ammoniak, unter Mitwirkung von Wärme, leichter und vollſtändiger abſcheiden, als durch kohlenſaures Natrum. — Die Ausſcheidung des Oxyds aus Brechweinſtein an-

Digitized by Google

langend, so gibt Durand folgendes Verfahren an: Man löst 500 Grm. Brechweinsteins in 5 Kilogr. warmen destillirten Wassers auf, erhitzt bis zum Kochen, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, rührt um, erhitzt noch einige Augenblicke, zieht das Gefäß vom Feuer zurück, läßt den Niederschlag ablagern, decantirt die überstehende Flüssigkeit, sammelt das Oxyd auf einem Filter, wäscht es bis zum Verschwinden jeder alkalischen Reaktion aus, und trocknet es. Von 222 Grm. Antimonoxyds, die in 500 Grm. Brechweinstein enthalten sind, wurden 200 Grm. erhalten; bei Anwendung von kohlensaurem Natrum als Fällungsmittel wird nur etwa die Hälfte des ganzen Antimonoxydgehalts ausgeschieden.

Das Antimonoxyd ist dimorph und krystallisirt theils in Prismen, theils in Octaedern. Bei der Verbrennung des Antimons erhält man in dem krystallisirten Sublimat häufig beide Arten von Krystallen zusammen gebildet. Auch auf nassem Weg kann man, wie Mitscherlich (Pogg. Annal. XLIX. S. 409) gezeigt hat, das Oxyd in Octaedern krystallisirt erhalten, wenn man dasselbe in einer kochenden Lauge von Ätznatrum bis zur Sättigung auflöst und die Lösung in einem verschlossenen Gefäß langsam erkalten läßt. Vermischt man dagegen eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrum mit einer kochenden Lösung von Antimonchlorür, so bildet das niedergefallene Oxyd Prismen, ganz so, wie diese bei dem natürlichen Oxyd vorkommen. Geschieht die Fällung kalt, so entsteht ein pulverförmiger Niederschlag, der unter dem Mikroscop aus Octaedern bestehend erscheint.

Das Antimonoxyd ist in Wasser, besonders kochendem, nicht ganz unlöslich. Die Auflösung des Antimonoxyds setzt beim Erkalten nichts ab; gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie eine schwache Auflösung von arseniger Säure — sie färbt sich gelb und wird durch Ammoniaksalze wieder farblos. Diese Erscheinung rührt aber nicht von einem Gehalt des Antimonoxyds an arseniger Säure her, denn auch ein aus chemisch reinem Brechweinstein bereitetes Oxyd verhielt sich eben so. Übrigens setzt sich das Schwefelantimon aus der gelben Lösung in der Ruhe, durch Kochen oder durch Säurezusatz in orangegelben Flocken ab.

Zu 1. B. S. 348. Man erkennt das Antimonoxyd an seinem Verhalten vor dem Löthrohr. Für sich auf der Kohle erhitzt, schmilzt es, wird zu spröden Metallkörnern reduzirt, dabei der Flamme eine grünliche Farbe ertheilend und einen weißen Beschlag auf der Kohle absetzend. Verbreitet es bei seiner Verflüchtigung einen knoblauchartigen Geruch, so rührt dieser von einem Hinterhalt an arseniger Säure her. Ein gelber Beschlag der Kohle deutet auf Blei. Besitzt das Oxyd eine graue Farbe, so ist es mit metallischem Antimon verunreinigt; mit Salzsäure behandelt, löst sich das Oxyd vollständig auf, während das Metall zurückbleibt. Ist das Oxyd mit einer höhern Oxydationsstufe des Antimons verunreinigt, so entwickelt es bei seinem Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon zu Vitrum antimonii schweflige Säure, während das reine Oxyd mit Schwefelantimon sehr leicht und ohne Entwicklung von schwefliger Säure mit demselben ebenfalls zu

Digitized by Google

Spießglanzglas schmilzt. Die gewöhnliche Prüfung des Antimonoxyds auf eine Beimischung von antimoniger oder Antimonsäure mittelst Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, welche blos das Oxyd auflösen und die beigemengten höhern Oxydationsstufen des Antimonoxyds ungelöst lassen sollen, ist trüglich, denn das Hydrat der antimonigen Säure wird von der Salzsäure ebenso wie vom Weinstein aufgelöst. Das in der Natur vorkommende Weißspießglanzerz erwies sich, in Roses Versuchen, als vollkommen reines Antimonoxyd. Auch das beim Ausschmelzen des Schwefelantimons aus den Erzen sich in schönen Krystallen bildende Antimonoxyd verhält sich, wenn die Krystalle ausgesucht und vom anhängenden Pulver sorgfältig gereinigt werden, beim Schmelzen mit Schwefelantimon frei von jeder höhern Oxydationsstufe. Das durch Glühen des metallischen Antimons (1. B. S. 344) dargestellte Oxyd entwickelt dagegen beim Schmelzen mit Schwefelantimon schweflige Säure, enthält also antimonige Säure.

Antimonige Säure. 1. B. S. 349.

Die antimonige Säure ist weit löslicher in Wasser als das Antimonoxyd; eine kochend gesättigte Auflösung trübt sich beim Erkalten; gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie Antimonoxydlösung. Erhitzt man antimonige Säure mit etwas Jodkalium in einer Röhre, so entwickelt sich Jod und man erhält Antimonoxydkali.

Antimonsäure. 1. B. S. 350.

Die Antimonsäure ist nur schwierig rein und wasserfrei darzustellen, denn so hartnäckig sie auch in Verbindung mit Kali den Sauerstoff zurückhält, so daß das basische antimons. Kali geglüht und geschmolzen werden kann, ohne daß es sich zersetzt, so leicht zersetzt sich die freie Antimonsäure, so daß sie bei mäßigem Glühen nicht blos das Wasser, sondern auch so viel Sauerstoff verliert, daß sie in antimonige Säure übergeht. Erhitzt man die Säure über der Alkoholflamme zum Glühen, bis sie alles Wasser und einen Theil des Sauerstoffs verloren hat und bestreut sie nun in diesem schwach glühenden Zustand mit trocknem Ammoniaksalpeter, so erfolgt Verpuffung, indem sich die antimonige Säure zu Antimonsäure oxydirt. Aber kaum ist dies geschehen, so entweicht auch wieder Sauerstoff und neu aufgestreuter und darunter gemengter Ammoniaksalpeter gibt wieder eine deutliche Verpuffung, und so kann man ins Unendliche fort experimentiren, ohne ein anderes Resultat zu erzielen.

Antimonium diaphoreticum war ursprünglich ein antimonsaures Kali und in Wasser nicht ganz unauflöslich. Die Pharmacopoea Augustana vom Jahr 1643 schrieb vor, ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Schwefelantimon und Salpeter allmählig in einem glühenden Schmelztiegel zu verpuffen, nach dem Erkalten des Tiegels die verpuffte Masse mit kaltem Wasser auszuwaschen, zu trocknen, sie sodann wieder mit eben soviel Salpeter wie das erstemal zu vermengen, das Gemeng neuerdings der Verpuffung zu unterwerfen, die erkaltete Masse wieder auszuwaschen und nach dem Trocknen auf vorgedachte Weise noch einer dritten Verpuffung zu unterwerfen,

Digitized by Google

so daß auf 1 Th. Schwefelantimon in Allem 3 Th. Salpeter kommen. Nach der dritten Verpuffung ist mäßiges Glühfeuer zu geben und eine Stunde lang zu unterhalten. Die Masse wird dann mit Wasser einige Stunden lang gekocht, die Solution heiß filtrirt und an einem kühlen Ort sich selbst überlassen, so lange bis alles Antimonium diaphoreticum als weißes Pulver daraus niedergeschlagen ist. Bei diesem Proceß wird durch das erste und zweite Verpuffen und darauf folgende Auswaschen aller Schwefel und aller zufällige Arsengehalt des Schwefelantimons als schwefelsaures und arsensaures Kali vollkommen weggeschafft, und zugleich die Bildung eines in heißem Wasser auflöslichen basischen antimonsauren Kalis vollkommen vorbereitet, die Bildung des Antimonoxyds aber verhindert. Bei der Behandlung der zum Drittenmal geglühten Masse mit kochendem Wasser wird das erzeugte basische antimonsaure Kali aufgelöst, alle übrigen verunreinigenden Theile, welche beim rohen Schwefelantimon vorkommen können, wie Eisen und Blei, bleiben ungelöst zurück. Bleibt nun die Auflösung des basischen antimonsauren Kali der Luft ausgesetzt, so zieht der Kali-Überschuß, welcher das neutrale antimonsaure Kali in Auflösung erhält, Kohlensäure aus der Luft an und das Antimoniat fällt als weißes Pulver nieder, durch vorsichtig zugesetzte verdünnte Essigsäure wird die Abscheidung sehr befördert.

Es entstehen aber beim Glühen des Schwefelantimons mit der angegebenen Menge Salpeter zwei Modificationen von antimonsaurem Kali, wovon die eine als ein in Wasser unauflösliches und in Pflanzensäuren schwer lösliches doppeltantimonsaures Kali auftritt, welches dasjenige Antimon. diaphor. ist, welches beim Auswaschen der verpufften Masse mit heißem Wasser zurückbleibt und in den Apotheken unter der Benennung Antimonium diaphoreticum ablutum aufbewahrt wird, die andere Modifikation des antimons. Kali aber beim Auskochen der verpufften Masse mit Wasser nebst freiem und salpetrigsaurem und schwefels. Kali auflöslich ist, durch Sättigung des freien Kalis der Solution mit Kohlensäure oder Essigsäure als höchst zartes Pulver niederfällt, und durch leichtere Löslichkeit in Pflanzensäuren ausgezeichnet ist. Dieses letztere Präparat ist das frühere Antimonium diaphoreticum und unstreitig auch das wirksamere. Figuier (Annal. d. Pharm. XXXI.) hat zu dessen Darstellung eine verbesserte Bereitungsart angegeben und statt des Schwefelantimons zweckmäßig das metallische Antimon dabei angewendet. Man vermischt 1 Th. feingeriebenes metallisches Antimon mit 3 Th. pulverisirten Salpeters, trägt das Gemeng in Portionen in einen Tiegel und erhitzt allmählig bis zur Oxydirung des Metalls; man erhält die Masse 1½ Stunden lang in starkem Rothglühen, der Rückstand wird pulverisirt und mit 4 Th. kalten Wasser übergossen, wodurch salpetrigsaures Kali und ätzendes Kali ausgezogen werden, dann mehreremale nach einander mit reinem Wasser ausgekocht, so lange sich dabei noch etwas auflöst. Der Rückstand ist unreines 2fach antimonsaures Kali und wegen Mangel an Basis nicht in neutrales lösliches Salz verwandelt. Je länger man geglüht hat, desto weniger wird vom Wasser ungelöst gelassen werden, da

Digitized by Google

dann die geglühte Masse um so vollständiger aus der auflöslichen Modifikation des antimonsauren Kalis besteht. Aus den erhaltenen Lösungen von basisch-antimons. Kali wird das Antim. diaph. (Bistibiat) durch einen Strom von Kohlensäure, welche dem basischen Salz einen Theil Kali entzieht, ausgefällt, wobei es in Gestalt eines blendend weißen Pulvers erhalten wird. Statt der Kohlens. kann man mit verdünnter Essigs. fällen, von derselben so viel zusetzend, daß die Flüssigkeit das blaue Lakmuspapier nicht im geringsten röthet, aber auch das geröthete wenig oder gar nicht mehr verändert. Ein Zusatz von kohlensaurem Kali zu dem Gemeng von Antimon und Salpeter vor der Verpuffung macht, daß der Rückstand, welcher bei dem Auskochen mit Wasser ungelöst bleibt, geringer wird.

Das so dargestellte Antim. diaph. ist geschmacklos, in Wasser unauflöslich (verglichen jedoch mit S. 333 1. B., wo es sich nach Dörffurths Angabe in geringer Menge in Wasser lösen soll), aber in Weinsteinsäure auflöslich; es besteht aus 76—77 Antimonsäure, 10—11 Kali und 12—13 Wasser in 100 Theilen; es ist demnach das Hydrat des doppelantimonsauren Kalis. Seine Auflösung in Weinsteinsäure darf mit Schwefelwasserstoff sogleich keine Veränderung erleiden, und erst nach längerem Stehen in einem verschlossenen Glas anfangs eine hellgelbe Trübung und endlich eine hellrothe Präcipitation zeigen; mit Ammoniumsulphhydrat aber entsteht sogleich oder wenigstens weit früher diese Zersetzung. Ein schwarzer oder grauer Niederschlag wäre ein Beweis der Verunreinigung des Präparats mit Eisen oder Blei.

Das nach der Pr. Pharmac. dargestellte Antim. diaphor. (1. B. S. 352) ist von dem nach der vorstehenden Angabe bereiteten wesentlich verschieden; es ist ein Gemeng von antimoniger Säure mit Antimonsäure und von weit geringerer Wirksamkeit. (s. Buchner in s. Repert. n. R. 16. S. 145).

Schwefelantimon. 1. B. S. 355. 2. B. 852.

Weigand (Jahrbuch für praktische Pharmacie 1839 S. 289) hat folgende Methode angegeben, um das natürliche Schwefelantimon von Arsen zu befreien. Das Schwefelantimon wird auf einem Reibstein mit Wasser zum feinsten Pulver gerieben und darauf in einer verschlossenen Flasche mit der doppelten Gewichtsmenge Ätzammoniakflüssigkeit behandelt, womit es 48 Stunden lang zusammen stehen gelassen und während der Zeit häufig umgeschüttelt wird. Das Ammoniak soll dabei das Schwefelarsen größtentheils ausziehen, so daß davon nur Spuren zurückbleiben.

Kermes minerale. 1. B. S. 357. Aus H. Roses neuester Untersuchung über den Mineralkermes in Poggend. Annal. XLVII. S. 323.

Bei der ursprünglichen Bereitung des Kermes, wo feingepulvertes Schwefelantimon mit einem kohlensauren Alkali gekocht wird, findet zwischen einem Theil des Alkalis und des Schwefelantimons eine wechselseitige Zerlegung statt, wodurch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und

Digitized by Google

Antimonoxyd entstehen. Das Antimonoxyd wird durch das vorwaltende kohlensaure Alkali aufgelöst erhalten, und ebenso führt auch das Schwefelkalium einen Theil Schwefelantimonium in die Auflösung über und zwar in der Wärme mehr, als die Flüssigkeit beim Erkalten aufgelöst erhalten kann, welcher Überschuß sich daher beim allmähligen Erkalten als Kermes ausscheidet. Dieser Kermes ist amorphes Schwefelantimon mit einer geringen Beimengung eines Schwefelantimonsalzes mit alkalischer Basis, welches durch anhaltendes Auswaschen zwar sehr vermindert, aber nicht vollständig entfernt werden kann, er enthält kein Antimonoxyd, da das gebildete Antimonoxyd in dem unzersetzten kohlensauren Alkali aufgelöst bleibt. Ist jedoch die Auskochung sehr lange fortgesetzt worden, wodurch eine viel größere Menge Schwefelantimon zersetzt wird und viel mehr Antimonoxyd entsteht, als das vorhandene freie Alkali beim Erkalten in Berührung mit der Luft aufgelöst zurückhalten kann, so scheidet sich während des Erkaltens der Lauge gleichzeitig mit dem Kermes auch Oxyd aus. Dieses Antimonoxyd ist dem Kermes aber nur mechanisch beigemengt, nicht aber chemisch damit verbunden, wie man sich am besten durch das Mikroskop überzeugen kann. Der eigentliche Kermes, nemlich derjenige, der bei Anwendung von überschüssigem Alkali erhalten wird, erscheint nemlich als rothe oder braunrothe Körner; enthält er aber Antimonoxyd, so bildet dieses in ihm deutliche Krystalle, die gewöhnlich als sechsseitige Säulen, bisweilen als feine Nadeln erscheinen; auch gibt ein solcher Kermes, wenn er in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas geschmolzen und dann zerrieben wird, ein mehr oder weniger röthlichbraunes Pulver, während das Pulver von oxydfreiem Kermes nach solcher Behandlung schwarz erscheint. Soll der Kermes oxydfrei seyn, so muß die Menge des kohlensauren Alkalis erhöht werden; er darf dann aber auch nach dem Erkalten nicht lange mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung bleiben, weil sonst sich Krystalle von Antimonoxyd ausscheiden können. Wendet man zur Auskochung hydratisches, durch Fällung einer Antimonoxydlösung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenes Schwefelantimon an, das Kochen dann nach geschehener vollständiger Auflösung noch eine Stunde hindurch unterhaltend, so ist der beim Erkalten sich abscheidende Kermes nach Liebig Schwefelantimon-Antimonoxyd ($2\,Sb_2S_3 + Sb_2O_5$) mit etwas beigemengtem alkalischen Schwefelsalz, dessen Alkaligehalt jedoch bei gutem Auswaschen nicht über 2 PC. beträgt.

Die zweite Bereitungsart des Kermes ist die auf trockenem Wege durchs Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali, Pulvern und Auskochen der gewonnenen Masse mit Wasser und Erkaltenlassen (1. B. S. 359). Es bildet sich beim Zusammenschmelzen des Schwefelantimons mit dem kohlensaurem Alkali, wie beim Kochen beider Substanzen mit Wasser, Antimonoxyd und alkalisches Schwefelmetall, das sich mit Schwefelantimon verbindet. Beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich diese Verbindung, neben Antimonoxyd, auf. Die Menge des kohlensauren Kalis ist aber nicht hinreichend, das Antimon-

Digitized by Google

oryd beim Erkalten aufgelöst zu erhalten; es scheidet sich aus der erhaltenen Flüssigkeit aus, zugleich mit dem Schwefelantimon, welches die Auflösung des alkalischen Schwefelmetalls in der Kälte nicht aufgelöst zu erhalten vermag. Das Antimonoxyd, welches gemengt mit diesem Kermes sich ausscheidet, ist auch nur eingemengt darin vorhanden und nicht mit Alkali verbunden. Der auf nassem Weg bereitete Kermes enthält, wie schon erwähnt, entweder gar kein Oxyd oder doch weit weniger wie der durch Schmelzen erhaltene Kermes: der Grund davon ist der, daß beim Kochen das kohlensaure Alkali vom geschmolzenen und auch fein geschlemmten Schwefelantimon nur wenig zersetzt und der größte Theil davon unaufgeschlossen bleibt. Beim Schmelzen hingegen findet eine vollkommenere Zersetzung statt. War aber die Schmelzung bei einer höhern Hitze ausgeführt und auch länger unterhalten worden, als gerade nöthig war, so findet sich reguliniſches Antimon in der geschmolzenen Masse; diese Metallausscheidung gründet sich übrigens darauf, daß ein Theil von Einfach-Schwefelantimon seinen Schwefelgehalt an einen andern Theil abgibt, der sich dadurch auf Sb_2S_5 erhebt. So kommt es also, daß wenn das Schmelzen mit kohlensaurem Natrum geschieht, aus der kochend bereiteten wässerigen Auflösung Schlippisches Salz krystallisiren kann.

Nach einer dritten Methode kann auch Kermes durch Kochen von Schwefelantimon mit Ätzalkalilauge erhalten werden.

Ätzkali- oder Ätznatrumlauge löst weit schneller Schwefelantimon auf, als eine Auflösung des kohlensauren Alkalis; es bildet sich dabei weit leichter Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Antimonoxyd, und letzteres ist weit auflöslicher in Ätzkali wie in kohlensaurem Alkali. Nach dem Kochen von Schwefelantimon mit viel Ätzlauge entsteht in dem Filtrat beim Erkalten kein Niederschlag von Kermes; wendet man aber weniger Kalihydrat an, so scheidet sich aus der heißfiltrirten Solution beim Erkalten ein starker gallertartiger Niederschlag ab, dem Eisenoxydhydrat gleichend, der sein Volum beim Trocknen außerordentlich vermindert, indem sich eine harte dunkelbraune spröde Masse bildet, die frei von Antimonoxyd ist. Die Analyse zeigte diesen Kermes zusammengesetzt aus 63,28 Antimon, 5,79 Kalium, 30,93 Schwefel. Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Formel: $(KS + Sb_2S_5) + 2Sb_2S_3$.

Bei Befolgung der Vorschrift der Pr. Pharm. zur Darstellung des Kermes ist es den Versuchen von Jahn zu Folge sehr zweckmäßig, völlig entwässertes kohlensaures Natrum anzuwenden, denn 7 Unzen verwittertes, und gelinderhitztes Salz verloren beim ferneren Austrocknen in einem eisernen Tiegel, wobei fast bis zum Glühen erhitzt wurde, noch 3 Unzen an Gewicht. Während man mit dem für trocken gehaltenen kohlens. Natrum jedesmal aus 8 Unzen Antimonmetall nur 3 Drachmen Kermes erhalten hatte, lieferte eine mit nach der angegebenen Weise völlig entwässertem Natrum bereitete Hepar sogleich beim ersten Auskochen schon eine Quantität von 10 Drachmen sehr schön braunroth gefärbten Kermes (Archiv d. Pharm. XXI. S. 40).

Digitized by Google

Die Gütekennzeichen des Kermes sind 1. B. S. 362 angegeben worden, dabei ist jedoch zu bemerken, daß eine vollkommene Verflüchtigung des Kermes weder beim Erhitzen in verschlossenen Glasröhren noch in offenen Schalen und auf Glastafeln statt findet, also ein geringer Rückstand das Präparat nicht verwerflich macht. Oxydhaltiger Kermes färbt sich mit Ammoniumsulphhydrat anfänglich dunkelbraun, dann rothbraun, aber es gehört eine beträchtliche Menge von Schwefelammonium dazu, um eine kleine Quantität dieses Kermes nach und nach zu lösen.

Sulphur auratum antimonii. Antimonpersulphid.

Formel: Sb_2S_5. 1. B. S. 363. 2. B. S. 859.

Einen sehr schönen Goldschwefel stellte Frederking (Archiv der Pharm. XXVIII. p. 64) nach der Mitscherlich'schen Methode (2. B. S. 860), jedoch unter Beobachtung der quantitativen Verhältnisse der Materialien, wie sie die Hamburger Pharmac. vorschreibt, dar.

9 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natrum wurden in 40 Pfund heißem Wasser gelöst, bis zum Kochen erhitzt, darauf 4½ Pfund präparirtes rohes Schwefelantimon, 1½ Pfund Schwefelblumen und 10 Pfund Kalkmilch (aus 2½ Pfund gebranntem Kalk und 7½ Pf. Wasser) zugesetzt und das Kochen 2½ Stunde fortgesetzt. Die durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirte Flüssigkeit wurde so lange in den Beutel zurückgegossen, bis sie klar durchlief und dann durch Abdampfen zur Krystallisation befördert. Der Rückstand im Spitzbeutel wurde mit der über den Krystallen stehenden Flüssigkeit und 20 Pfund Wasser 1½ Stunde gekocht, abermals filtrirt und durch Nachgießen von kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe der zuletzt durchgelaufenen Flüssigkeit durch Säure nur wenig getrübt wurde. Die abfiltrirten Flüssigkeiten gaben nach dem Verdampfen noch eine reichliche Menge Krystalle. Die ein wenig abgespülten und zwischen Fließpapier getrockneten, 7½ Pfund betragenden Krystalle wurden in 30 Pf. Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt, mit 70 Pf. Wasser verdünnt und nun durch verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure und 8 Th. Wasser) gefällt, wozu nahe 4 Pfund Vitriolöl erforderlich waren. Der erhaltene Goldschwefel wog getrocknet 4 Pfund weniger ½ Unze.

Bei dieser Darstellungsweise des Goldschwefels ist zu beobachten, daß man die gehörige Menge Kalkmilch zusetzt, um alles kohlensaure Salz in ätzendes Natrum zu verwandeln; man muß daher etwas Flüssigkeit abfiltriren und mit Kalkwasser prüfen, ob noch aufgelöstes kohlensaures Natrum vorhanden ist, in welchem Fall natürlich mehr Kalkzusatz erforderlich ist. Die Kalkmilch hält Frederking in verschlossenen Gläsern von 10—15 Pfund vorräthig, da sie sich besser hält, als Ätzkalk in Fässern. Um einer Beimischung von Kermes zu begegnen, ist es zweckmäßig, die gut abgewaschenen und wohlgetrockneten Krystalle des Schlippischen Salzes, ehe sie zur Bereitung des Goldschwefels verwendet werden, in einem Mörser fein zu reiben, mit 14 Th. kaltem Wasser zu übergießen und unter mehrmaligem Umrühren 24 Stunden stehen zu lassen. Wird dann die Auflösung filtrirt,

Digitized by Google

so bleibt aller ausgeschiedene Kermes zurück. Übergießt man dagegen die Krystalle sogleich mit heißem Wasser, so löst sich der vorhandene Kermes mit auf, und wenn nun diese heiße Auflösung mit Säure zerlegt wird, so fällt mit dem Goldschwefel auch der Kermes nieder. (Jahn Archiv d. Ph. XXII. S. 40).

Jede lösliche Antimonleber kann zur Darstellung von Goldschwefel verwendet werden (s. die verschiedenen Bereitungsmethoden im 1. B. S. 367); man setzt ihre Auflösung entweder der Luft so lange aus, bis die Flüssigkeit mit doppeltkohlensauren Alkalien keinen Niederschlag mehr gibt, oder man kocht ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel und fällt sie alsdann mit verdünnter Schwefelsäure. In dem letztern Fall verwandelt sich das Antimonsulphür in Antimonpersulphid durch Aufnahme von Schwefel; im ersteren wird die höhere Schwefelungsstufe gebildet, indem das Metall des alkalischen Schwefelmetalls Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und seinen Schwefel an das aufgelöste Sulphür abgibt. So lange die Flüssigkeit durch doppelt-kohlensaure Alkalien gefällt wird, enthält sie noch Einfach-Schwefelantimon. Die Auflösungen der Antimonlebern enthalten aber auch Antimonoxydkali, und da das Oxyd durch den sich bei der Zersetzung entwickelnden Schwefelwasserstoff zu Schwefelantimonhydrat reduzirt wird, so ist dann letzteres stets dem Goldschwefel beigemengt. Enthält die Antimonleber ferner überschüssiges Schwefelalkalimetall, so bilden sich beim Kochen mit Schwefel die höheren Schwefelungsstufen dieser Metalle, woher es kommt, daß das Präparat auf der andern Seite mit wechselnden Quantitäten Schwefelmilch verunreinigt seyn kann; in beiden Fällen ist die Farbe des Niederschlags heller und feuriger nach dem Trocknen.

Die Beimengung von Einfach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und Schwefel beim Goldschwefel läßt sich auf die S. 369 1. B. angegebene Weise durch Ätzammoniak leicht erkennen. Doch hinterläßt auch ganz reiner Goldschwefel einen kleinen Rückstand gelblichweißer Antimonoxydflöckchen. Dagegen wird aber 1 Gran Goldschwefel in 20 Th. Schwefelammoniumflüssigkeit beim Schütteln damit binnen 10 Minuten vollkommen aufgelöst. Man will auch beobachtet haben, daß langsam getrockneter Goldschwefel beim Auswaschen immer wieder auf Schwefelsäure reagirt, und daß das Auswaschwasser beim Verdunsten ein grauweißes Pulver hinterläßt.

Hepar sulphuris. 1. B. S. 362.

Unter Antimon- oder Spießglanzleber versteht man Gemenge einer salzartigen Verbindung von Schwefelantimon als Säure und alkalischem Schwefelmetall als Basis, mit Antimonoxyd-Alkali oder antimonigsaurem Alkali. In kochendem Wasser lösen sie sich theils ganz oder doch größtentheils auf. Die Lösung läßt entweder beim Erkalten einen dunkelbraunen Niederschlag fallen, oder sie bleibt (bei größerem Schwefelgehalt) beim Erkalten klar.

Antimonoxydfreie Antimonlebern werden erhalten: 1.) wenn man gleiche Theile schwefelsaures Kali und Schwefelantimon mit ¼ Kohle

Digitized by Google

zusammenschmilzt, 2.) oder 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Theilen schwarzen Fluß, 3.) oder gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefelantimon mit ½ Kohle, oder 4.) 1 Th. Kali- oder Natrum-Schwefelleber, 2 Th. Antimon und ½ Kohle, 5.) oder 2 Th. Schlippesches Salz mit 2½ Th. Antimon zusammenschmilzt.

Antimonoxydhaltige Schwefellebern entstehen, a.) wenn man 1 Th. kohlensaures Kali oder Natrum mit 10 Th. Schwefelantimon, b.) oder 4 Th. Schwefelantimon mit 1 Th. kohlensaurem Natrum, c.) oder 1 Th. kohlensaures Natrum mit 2½ Th. Schwefelantimonium zusammenschmilzt.

Antimonige Säure haltende Antimonlebern.

a.) Gleiche Theile Schwefelantimon und kohlensaures Natrum. b.) 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. kohlens. Natrum. c.) 2 Th. schwefelsaures Kali und 1 Theil Metall (Geigers Handb. der Pharm. 5. Aufl. S. 473 verglichen auch 2. B. S. 856).

Antimonpersulphid-Natrium. Sulpho-stibias natricus cum aqua. Natrium stibiato-sulphuratum. Goldschwefelsalz. Schlippisches Salz. Formel: $Sb_2S_5, NaS + 12\,Aq.$

Bereitung s. oben bei Goldschwefel, dann 1. B. S. 364. 2. B. 860.

Dieses Salz kann man am einfachsten bereiten durch Auflösen von feingepulvertem Schwefelantimon und Schwefel in concentrirter Ätznatronlauge, bis zur Sättigung, und Krystallisiren der filtrirten Flüssigkeit. Zuerst wird in der kohlensäurefreien Ätzlauge bis zur Sättigung Schwefelantimon aufgelöst, dann der Schwefel, von welchem auf 60 Th. aufgelöstes Schwefelantimon 32 Th. erforderlich sind, zugesetzt. Anstatt Ätznatrum kann auch Schwefelnatrium vortheilhaft genommen werden.

Bei der Darstellung des Schlippischen Salzes durch Schmelzen eines Gemisches aus kohlens. Natrum, Schwefel, Schwefelantimon und Kohle (1. B. S. 364) wird davon die größte Menge erhalten, wenn man den Zeitpunkt einhält, in welchem die Masse ruhig zu fliessen anfängt und nicht bedeutend mehr aufwallt, auch die letzten Antheile von Kohle noch nicht völlig verbrannt sind. Treibt man aber die Erhitzung bis dahin, wo dieses Aufwallen ganz nachläßt und keine brennbaren Dämpfe von Kohlenoxydgas mehr entweichen, so erhält man schon eine verhältnißmäßig geringere Menge von Schlippe'schem Salz, und es setzt sich beim Erkalten aus der Lauge eine beträchtliche Menge einfach Schwefelantimon als braunrother Absatz ab. Wird die Mischung nicht ordentlich zum Fluß gebracht, so gibt sie mit Wasser behandelt eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, die alkalisch reagirt und beim Verdunsten zum Krystallisationspunkt, je nach der Dauer des Schmelzens, entweder eine undeutliche Salzmasse und ein in feinen Nadeln anschießendes Salz, oder beim längeren Schmelzen Schlippe'sches Salz und Krystalle von der Form des Glaubersalzes, welche letztere, so wie die in feinen Nadeln angeschossenen Krystalle, auch dem größten Theil nach aus schwe-

Digitized by Google

fels. Natrum bestehen, aber Schlippe'sches Salz und unterschwefligsaures Natrum beigemengt enthalten.

Zur Prüfung des Antimons auf Arsen. 1. B. S. 343. 356.

Bei der Prüfung arsenhaltigen Schwefelantimons vor dem Löthrohr ist der knoblauchartige Geruch wegen der Bildung von schwefliger Säure nicht immer mit Sicherheit zu erkennen. Um ein sicheres Urtheil zu fällen, ist es daher nöthig, zuvor aus dem Schwefelantimon das Metall zu reduziren und dieses alsdann vor dem Löthrohr zu prüfen. Die Darstellung des Regulus für Versuche im Kleinen läßt sich mit Hülfe des Cyankaliums leicht ausführen, wenn man in einem kleinen Porcellantiegel künstliches gepulvertes Schwefelantimon mit 3- 4 Th. Cyankalium über der Alkoholllampe zusammenschmilzt (Annal. d. Ch. u. Pharm. XLIII. 129).

Aqua. Wasser.

1. B. S. 374. 2. B. S. 865.

Das Regenwasser (1. B. S. 382) enthält, wie Liebig (d. organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie S. 68) gezeigt hat, zu allen Zeiten kohlensaures Ammoniak, im Sommer, wo die Regentage weiter von einander entfernt stehen, mehr als im Winter oder Frühling; der Regen des ersten Regentages muß mehr davon enthalten, als der des zweiten, nach anhaltender Trockenheit müssen Gewitterregen die größte Quantität Ammoniak der Erde zuführen. Es wurden mehrere hundert Pfund Regenwasser in einer reinen kupfernen Blase der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Pfunde mit Zusatz von Salzsäure verdampft; auf diese Weise wurde nach gehöriger Concentration beim Erkalten eine netzförmige, sehr erkennbare Krystallisation von Salmiak erhalten. Von dem Vorhandenseyn des Ammoniaks im Regenwasser kann man sich auch leicht überzeugen, wenn man frisch aufgefangenes Regenwasser in reinen Porzellanschalen, mit Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, bis nahe zur Trockniß verdampfen läßt. Diese Säuren verbinden sich mit dem Ammoniak zu einem Salz, welches im Rückstand bleibt, aus welchem sich dann, wenn es mit Kalkhydrat zusammengerieben wird, das an seinem durchdringenden, urinösen Geruch erkennbare Ammoniak entwickelt. Von diesem Ammoniakgehalt rührt die von dem reinen destillirten Wasser so verschiedene Beschaffenheit in der Benetzung der Haut, sogenannte Weichheit, des Regenwassers her. Auch im Schneewasser fehlt das Ammoniak nicht. Der Schnee enthält beim Beginn des Schneefalles ein Maximum von Ammoniak, und selbst in dem, welcher 9 Stunden nach dem Anfang des Schneiens gefallen war, ließ sich das Ammoniak aufs Deutlichste nachweisen. Das im Schnee und Regenwasser vorhandene Ammoniak ist, wenn es durch Kalk entwickelt wird, von einem auffallenden Geruch nach Schweiß und fauligen Stoffen begleitet, weil es seinen Ursprung der Fäulniß thierischer Stoffe verdankt.

Digitized by Google

Schönbein glaubt in dem Wasser einen eigenthümlichen Stoff, den er Ozon genannt hat, entdeckt zu haben. Es ist eine bekannte Sache, daß wenn bei Versuchen mit starker Frictions-Electricität eine Spitze einen im Dunkeln leuchtenden Büschel ausstrahlt, in geringem Abstand davon ein Geruch empfunden wird, der an den Geruch des Phosphors erinnert, wenn dieser in der Luft raucht und leuchtet. Derselbe Geruch wird auch nach einem starken Schlag von einer electrischen Batterie bemerkt und zeigt sich auch zuweilen nach dem Einschlagen des Blitzes in größeren Räumen. Dieser Geruch soll nun von dem erwähnten neuen Stoff herrühren, welcher sich während der electrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt, der aber bis jetzt noch nicht isolirt hat dargestellt werden können (s. die Original-Abhandlung in Poggend. Annal. L. S. 616).

Aqua destillata. 1. B. S. 373.

Ist man genöthigt, Flußwasser, an bewohnten Orten geschöpft, daher ammoniakreiches, zur Destillation zu verwenden, und gleichzeitig auch kupferner Kühlgeräthschaften sich zu bedienen, so ist es gut, etwas Alaun zuzusetzen, gegenfalls kann das Wasser leicht kupferhaltig ausfallen. Einen kleinen Hinterhalt an Kohlensäure wird das destillirte Wasser fast immer besitzen, denn nur durch lange fortgesetztes Kochen kann alles Gas ausgetrieben werden, daher erzeugt auch Bleieissig in dem destillirten Wasser eine Trübung. Nicht selten enthält aber das destillirte Wasser organische Substanzen aufgelöst, was von zufälligen Verunreinigungen herrührt; solches Wasser wird nach einiger Zeit trübe, setzt gelatinöse Flocken ab, und erhält endlich einen fauligen Geruch; mit einer Silbersalpeterlösung versetzt, wird es zwar bei Abwesenheit von salzsauren Salzen nicht getrübt, nimmt aber am Licht bald eine röthlich-violette Farbe an, zuletzt braune Flocken absetzend.

Destillirte Wässer.

Zu 1. B. S. 386. 2. B. 868.

Flotow hat über die destillirten Wässer eine von der Hagen-Buchholz'schen Stiftung gekrönte Abhandlung geliefert, die im Archiv der Pharm. XIX. mitgetheilt worden ist, und aus welcher ich Nachstehendes entnehme.

Die Aufbewahrung der destillirten Wässer anlangend, so sind nicht nur die feinern und seltener gebrauchten aromatischen Wässer, als Aq. fl. aurant., Aqu. aromatic., Aqu. Cochlear., Aqu. rub. id., so wie besonders die spirituösen in kleinen verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, sondern es ist dieß auch bei den häufig gebrauchten, als Aq. flor. Sambuc. Aq. fl. chamom., Aq. Menth. pip. et crisp., Aq. rosar. etc. so viel als möglich zu befolgen, für welche Ansicht die fast immer verdorbenen Reigen der destillirten Wässer in den großen Behältern, worin sie vor der Luft nicht geschützt sind, sprechen. Ebenso ist auch eine jedesmalige Reinigung der Wasserbehälter nöthig, da eine Spur des alten verdorbenen Wassers zerstörend auf das neue Destillat wirkt. Nach dem Scheuern ist auch ein nochmaliges Abreiben mit Potasche zweckmäßig. Auffallend trägt das völlige Trocknen der

Digitized by Google

Gefäße vor dem Einfüllen der frischen Wässer zur Conservation derselben bei. Die Wasserbehälter müssen an trocknen, luftigen Localen, wo sie der Veränderung der Temperatur nicht zu sehr ausgesetzt sind, aufbewahrt werden. Zu starker Luftzug wirkt nachtheilig; ein Keller ohne allen Luftzug ist indessen eben so unzweckmäßig, da in diesem immer ein moderartiger Geruch herrscht, welchen die Wässer mit der Zeit annehmen. Die Aufbewahrung eines destillirten Wassers ohne vorherige Absonderung des Öls ist fehlerhaft, indem durch unmittelbare Berührung des Öls mit der Luft das Verderben desselben auch alsbald seinen Anfang nehmen muß. Ein an Öl armes Wasser verdirbt leicht, da der Sauerstoff die geringe Menge Öl leicht verändern kann. Eine Temperatur von + 4 bis + 10 scheint den destillirten Wässern am zuträglichsten zu seyn.

Da in neuerer Zeit die destillirten Wässer so wenig mehr von den Ärzten verordnet werden, so bereiten sich viele Apotheker diese Präparate auf die im 1. B. S. 389 erwähnte Methode durch Auflösen des entsprechenden ätherischen Öls in destill. Wasser, indem sie, wie dort angegeben, entweder den Ölzucker in Wasser auflösen, oder das ätherische Öl vorher in wenig Alkohol lösen und diese Auflösung mit dem Wasser mischen. Zweckmäßiger ist es, zum Vertheilen des Öls kohlensaure Bittererde anzuwenden, diese Mischung mit Wasser zu schütteln und die Bittererde dann durch Filtration zu trennen.

Die destillirten Wässer werden nach Monheim (Archiv d. Pharm. 26. S. 68) weit haltbarer, wenn man dem Verhältniß des Pflanzenstoffs, den die Pharmac. vorschreibt, vor der Destillation eine Mischung von 2 Unzen gebranntem Kalk (den man mit Wasser zu Pulver löscht) und 4 Unzen Pottasche zusetzt, und bei mäßigem Feuer destillirt.

Da die destillirten Wässer sich in gefärbten Gläsern weit länger gut erhalten als in weißen, so ist es zweckmäßig, die Standflaschen in den Apotheken von dunkelorangegelbem oder rothem oder ganz schwarzem Glas anfertigen, oder sie mit diesen Farben anstreichen zu lassen.

Einzelne destillirte Wässer.

Aqua aromatica. Anstatt nach der in der Pr. Pharmacop. vorgeschriebenen Methode die Species zu destilliren, kann man auch Ol. Salv., Ol rorismar., Ol. menth. pip., Ol. Lavandul., aa gtt. XL., Ol. foenicul., Ol. Cassiae cinnam. aa gtt. XX — Mengen, die man durch Berechnung aus den bei der Destillation genannter Öle gegebenen Resultaten fand, — in dem Gewichte des bei der Destillation der Species vorgeschriebenen Alkohols auflösen, und diese Auflösung der Destillation unterwerfen, wo ein gleiches Produkt als bei Befolgung der Vorschrift der Pharmac. erhalten wird (Flotow am angef. Ort.)

Aqua amygdalarum amararum. 1. B. S. 389. 2. B. S. 868.

Das Bittermandelwasser erhält man nach Hänle (B. Rep. XVII. S. 383) auf folgende Art stets von gleicher Stärke, ohne daß ein Anbrennen zu befürchten ist: Man preßt die Mandeln vorher kalt ab, zerstößt den

Digitized by Google

Kuchen gröblich, macerirt ihn 2 Tage lang mit seinem 4fachen Gewicht kalten Wassers, gibt dann das Ganze in eine verzinnte kupferne Destillirblase, in welcher schon vorher eine eben so große Wassermenge zum Kochen gebracht ist, und destillirt. Die Vorlage ist tubulirt und durch eine Glasröhre mit einer Flasche in Verbindung, die 6 Unzen dest. Wasser enthält. Ist etwa ¾ des Wassers übergegangen, so wird das Destillat in die Blase zurückgegossen und die Destillation vollendet.

Das mit ätherischem Bittermandelöl bereitete Bittermandelwasser kann zwar einen trefflichen Kerngeruch besitzen, aber doch nur wenig Blausäure enthalten, da dem käuflichen Öl öfters schon die Blausäure auf irgend eine Weise entzogen worden ist.

Meurer empfiehlt die eben aufbrechenden Blüthen von Prunus padus zur Bereitung eines blausäurehaltigen Wassers statt der bittern Mandeln.

Aqua asae foetidae wird am besten aus einem langhalsigen Kolben, der mit einem Helm versehen ist, destillirt, weil dadurch eine Verunreinigung durch übergerissene Theile weniger zu befürchten ist. Das Wasser erscheint trüb, da das Öl im Wasser nur wenig löslich ist; der größte Theil desselben befindet sich schwebend im Wasser.

Aqua aurantiorum corticum wird von vorzüglicher Güte erhalten, wenn man über 1 Pfund frischen, von dem Marke gereinigten, Schalen von reifen Pomeranzen 4 Maas Wasser abzieht. Eben so gibt eine Destillation des Wassers mit Pomeranzenöl ein gutes Resultat. Es besitzt einen sehr feinen Geruch, ist vollkommen klar und hält sich in luftdicht verschlossenen Flaschen am besten.

Aqua aurantiorum florum. 1. B. S. 394.

Bei der Bereitung dieses Wassers scheint es darauf anzukommen, daß ein richtiges Verhältniß zwischen der Größe der Blase und der Menge der zu destillirenden Mischung beobachtet, die Feuerung langsam geleitet und die Hälfte des aufgegossenen Wassers abgezogen werde. Das Pomeranzenblüthenwasser gehört übrigens zu den destillirten Wässern, welche gleich nach der Destillation ihren eigenthümlichen Geruch nicht besitzen, sondern denselben erst nach einiger Zeit annehmen. Es scheint das Öl solcher Wässer bei der Destillation eine theilweise Veränderung zu erleiden und erst mit der Zeit in seinen frühern Zustand zurückzukehren. Die Aufbewahrung dieses Wassers erfordert die größte Sorgfalt. Es muß in Gläsern, die höchstens 4 Unzen fassen und am zweckmäßigsten mit Kautschuck verschlossen sind, vorräthig gehalten werden. Daß es durch eine Auflösung von Ol. neroli in Wasser nicht zu ersetzen ist, ist bereits im 1. B. S. 394 erwähnt worden.

Aqua chamomillae. 1. B. 395.

Aus frischen Chamillen bereitet, ist das Chamillenwasser dem Verderben weit leichter unterworfen, als wenn es aus trocknen Blumen bereitet worden ist. Es ist, besonders wenn die Destillation langsam vor sich gieng, an Öl sehr reichhaltig, besitzt einen schwach bläulichen Schein, und, der Luft

Digitized by Google

ausgeſetzt, fängt es an bald zu verderben, allmählig eine ſchmutzig grüne Farbe annehmend. — Das Chamillenwaſſer muß klar ſeyn, und den Geruch und Geſchmack des Chamillenöls beſitzen. Man hat wohl darauf zu achten, daß das Waſſer mittelſt Filtration durch angefeuchtetes Fließpapier von dem nicht aufgelöſten Öl ſorgfältig befreit werde.

Aqua cinnamomi simplex.

Das Zimmtöl, zu den im Waſſer niederſinkenden Ölen gehörend, erfordert eine ziemlich raſche Deſtillation, um mit dem Waſſer gleichzeitig überzugehen und ein gutes Zimmtwaſſer darzuſtellen. Wird die Deſtillation mit Aufmerkſamkeit geleitet, ſo erhält man ein Waſſer, welches bis zu Ende der Deſtillation, wenn auch zuletzt weniger, trübe übergeht, aus welchem ſich während der Deſtillation kein Öl abſetzt. Die Trübung des Waſſers verliert ſich in nicht feſtverſchloſſenen Gefäßen mit der Zeit, indem ſich etwas Öl abſetzt, Geruch und Geſchmack des Waſſers ſchwächer werden und eine ſchwachſaure Reaktion — von gebildeter Benzoeſäure — eintritt. — Ein mit Zimmtcaſſiaöl deſtillirtes Waſſer ſchmeckte und roch weniger angenehm als das mit Caſſiarinde bereitete. Bedient man ſich anſtatt der Zimmtcaſſia der Rinde des ächten Zimmtbaums auf gleiche Weiſe zur Deſtillation mit Waſſer, ſo geht das Deſtillat nur im Anfang etwas trüb über; es beſitzt aber einen höchſt angenehmen Geruch und Geſchmack, beide ſind jedoch ſchwächer als beim officinellen Zimmtwaſſer. Ein ſehr feines Zimmtwaſſer erhält man, wenn das Ol. cinnam. acut. dazu verwandt wird, welches viel weniger als das Ol. cassiae im Waſſer löslich zu ſeyn ſcheint.

Das mit unreifen Zimmtblüthen dargeſtellte Aq. cinnam. iſt zwar an Öl ſehr reichhaltig, jedoch weniger angenehm und mehr brennend ſchmeckend als das gewöhnliche Zimmtwaſſer, und neben dem ſtarken Zimmtgeruch noch einen eigenthümlichen ſtorarähnlichen beſitzend.

Aqua citri. Man verwende hierzu nur das Gelbe der Schalen, das über die ganzen Schalen abgezogene Waſſer wird weit leichter unbrauchbar. Mit ausgepreßtem Citronenöl erhält man ein gutes Citronenwaſſer, das mit deſtillirtem Öl bereitete iſt weniger angenehm vom Geruch.

Aqua cochleariae. Dieſes Waſſer iſt das einzige von allen deſtill. Wäſſern, zu deſſen Bereitung nur friſches Kraut angewandt werden kann.

Aqua gentianae. Leconte bereitete ein deſtillirtes Waſſer aus der Enzianwurzel, indem er zerkleinerte Wurzeln mit der Hälfte ihres Gewichts Waſſer befeuchtete und nach 24 Stunden durch Dampf deſtillirte. Aus 1 Th. trockner Wurzel erhielt er 4 Th. eines klaren Waſſers von lebhaftem Geruch und ſtechendem Geſchmack, welches, wenn es mehreremale cohobirt worden, Übelheit und ſelbſt eine gewiſſe Trunkenheit hervorbringen ſoll.

Aqua lauro-cerasi. 1. B. 393. 2. B. S. 870.

Trautwein iſt durch Verſuche zu dem Reſultat gelangt, daß Kirſchlorbeerblätter aus ſüdlichern Gegenden und heißern, trocknern Sommern,

Digitized by Google

mehr ätherisches Öl und weniger Blausäure liefern als Kirschlorbeerblätter, die in nördlicher gelegenen Gegenden und in minder heißen Jahrgängen gewachsen sind, bei welchen letztern der umgekehrte Fall statt findet, indem sie mehr Blausäure und weniger ätherisches Öl liefern. (Ph. Corr. Bl. f. Südt. 1842, 236).

Winkler (B. Repert. 17. S. 258) fand, daß das Aq. fol. persicorum dem Kirschlorbeerwasser höchst ähnlich, und physisch und chemisch von letzterem nicht unterschieden werden konnte.

Aqua melissae. Da die Melisse nur sehr wenig Öl enthält, so ist es am besten, ein concentrirtes Melissenwasser auf die Weise zu bereiten, daß man 2 Pfund zerschnittenes Kraut in der Destillirblase 12 Stunden lang mit 6 Pfund Wasser macerirt und dann 2 Pfund davon abdestillirt. Um es aufzubewahren, fülle man es auf 2 Unzen fassende Medizingläser, die man versiegelt. Bei dem Gebrauch in der Apotheke verdünnt man den Inhalt eines solchen Glases mit 18 Unzen destillirtem Wasser.

Aqua menth. crisp. et piperit. Bei der Krausemünze gilt dasselbe wie bei der Melisse. Bei der Destillation des Pfeffermünzwassers ist große Vorsicht auf die Feuerung zu verwenden. Das Kraut muß geschnitten, eine Nacht macerirt und alsdann bei sehr gelindem Feuer der Destillation unterworfen werden. Für das Aqu. menth. pip. vinosa kann man, wenn der Verbrauch nur gering ist, sich folgender Vorschrift bedienen: man löst 6 Tropfen Pfeffermünzöl in 2 Unzen Alkohol von 0,845 sp. Gew. und setzt 13 Unzen dest. einfaches Wasser hinzu.

Aqua opii. Das nach der Preuß. Pharmacop. bereitete Opiumwasser besitzt den narkotischen Geruch des Opiums in vollem Maaße, welches aber den Versuchen von Meurer zufolge (Pharm. Centr. Bl. 1843. S. 405) bei Hunden keine narkotische Wirkung hervorbrachte. Pagenstecher hat in dem Opiumwasser einen schon früher bemerkten Ammoniakgehalt bestätigt, ihn für ein Zersetzungsprodukt einer flüchtigen Pflanzenbase haltend.

Aqua rosarum. (1 B. S. 395.) Das beste Verfahren, ein gutes Rosenwasser zu bekommen, ist dieß, daß man die frischen Rosenblätter der Rosa centifolia einige Tage hindurch mit doppelt so vielem Wasser, als Destillat erhalten werden soll, macerirt, und dann beim Abziehen möglichst gelindes Feuer gibt. Digestion veranlaßt, daß das Destillat eine größere Menge des Öls in krystallinischen Blättchen absetzt, und, nach Absonderung dieser, einen schwachen Geruch besitzt, wogegen das nach vorhergegangener Maceration durch langsames Destilliren erhaltene ein bedeutend stärkeres Wasser ist, bei dem man eine Ausscheidung des Öls kaum bemerkt.

Mit Hülfe des ächten Rosenöls läßt sich durch Destillation, aber auch durch Mischung, ein Rosenwasser von ausgezeichnet lieblichem Geruch darstellen. Das Rosenwasser besitzt ebenfalls sogleich nach der Destillation seinen lieblichen Geruch nicht und nimmt ihn erst nach einiger Zeit in den offenen Gefäßen an.

Digitized by Google

Aqua rubi idaei. Am besten ist es, zur Bereitung des Himbeerwassers den getrockneten Rückstand zu verwenden, welchen man erhält, wenn die Früchte, nachdem sie die nöthige Gährung bestanden haben, ausgepreßt werden, um deren Saft zum Syrup zu verwenden. Ungeachtet seines starken Geruchs ist dieses Wasser dennoch an Öl sehr arm, daher die Aufbewahrung eines gesättigten Himbeerwassers nicht möglich ist. Man bereitet sich daher ein concentrirtes Destillat auf die Weise, daß man 10 Pf. Himbeerkuchen mit 10 Pf. Wasser übergießt, 3 Unzen Sal tartari hinzusetzt, eine Nacht hindurch macerirt und bei gelindem Feuer 2 Pf. Wasser abzieht. Durch Verdünnung eines solchen, in fest versiegelten Flaschen aufbewahrten Destillats mit Wasser erhält man ein Himbeerwasser von ausgezeichnet angenehmem Geruch und Geschmack. Dem schnellen Verderben des Himbeerwassers läßt sich auch durch einen kleinen Zusatz von gröblich zerstossener Kohle vorbeugen. Macerirt man die Himbeerkuchen mit Alkohol, destillirt nachher den Alkohol ab und vermischt 1 Th. mit 8 Th. destill. Wasser, so erhält man zwar ein wohlriechendes Wasser, allein die Mischung zersetzt sich sehr bald, und das sonst angenehm riechende Wasser nimmt in kurzer Zeit einen sehr üblen Geruch an.

Aqua rutae. Bei diesem Wasser thut man ausnahmsweise wohl, das frische Kraut zur Destillation zu verwenden, mit welchem sich des ziemlich bedeutenden Ölgehalts wegen leicht ein gesättigtes Wasser darstellen läßt.

Aqua salviae. Das Salbeiwasser, zu den leicht verderbenden Wässern gehörend, stellt man mit Nutzen im concentrirten Zustand dar und füllt es auf kleine verschlossene Gläser.

Aqua sambuci. 1. B. S. 395. Das Hollerwasser ist dem Schleimigwerden und Verderben sehr unterworfen, es mag gewonnen seyn, auf welche Art es wolle, und immer wird man finden, daß es, je rascher destillirt worden ist, um so eher unbrauchbar wird. Man macerire die trocknen Hollerblumen mit dem doppelten Gewicht des zu erhaltenden Destillats Wasser eine Nacht hindurch und destillire bei regelmäßiger Feuerung ununterbrochen das Wasser ab.

Aqua valerianae. (1. B. S. 394). Da das Baldrianwasser im concentrirten Zustand länger als in dem des officinellen brauchbar bleibt, so ziehe man über 2 Pf. geschnittener Baldrianwurzeln 5 Pf. Wasser ab, dieses in kleinen Flaschen vor dem Zutritt der Luft geschützt aufbewahrend. Bei dem Gebrauch wird es mit dem Dreifachen seines Gewichts dest. Wassers vermischt. Je langsamer gefeuert wurde, um so mehr Öl ist im Wasser gelöst und dadurch auch um so mehr Säure darin enthalten.

Argentum. 1. B. S. 397.

Zusatz zu 401. Gut polirtes Silber neben Platina im Focus eines Brennspiegels erhitzt, zeigt die eigenthümliche Erscheinung, daß es später schmilzt als das letztere Metall, obgleich dieses bekanntlich in gewöhnlichem Glühfeuer unschmelzbar ist. Dieß rührt aber daher, daß das Silber mehr

Digitized by Google

Licht und Wärme reflectirt, als irgend eine andere Substanz. Silber, welches 1—2 Proc. Kupfer enthält, zeigt das Absorptionsvermögen für Sauerstoff (1. B. S. 402) nicht mehr.

Das fein zertheilte Silber hat man in neuerer Zeit wiederum als Arzneimittel angewendet. Man bereitet es zu diesem Zweck aus reinem Silberoxyd, das man in einem Porcellantiegel bis zum Rothglühen erhitzt, dann das reduzirte Silber in einem Achatmörser fein reibt und durch ein dichtes Beuteltuch beutelt. In diesem Zustand bildet das metallische Silber ein sehr feines Pulver von weißer, etwas matter Farbe; der Luft ausgesetzt, erleidet es keine Veränderung, es müßte denn jene mit Schwefeldämpfen geschwängert seyn, in welchem Fall es gelb oder schwarz anlaufen würde. — Aus reinem, frisch gefälltem Chlorsilber kann man durch Kochen desselben mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem destillirtem Wasser und Zink in wenig Minuten einen ganz zarten, vollkommen reinen Silberstaub gewinnen.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Silber zu Oxydul und zu Oxyd. Ersteres, aus 2 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehend, bildet sich durch Einwirkung des Wasserstoffgases auf zitronensaures, honigsteinsaures und bernsteinsaures Silberoxyd. Die so entstandenen Oxydulsalze werden durch ätzendes Kali zerlegt und das Oxydul als schwarzes Pulver abgeschieden. Dieses schwarze Pulver, durch Druck einen vollkommenen dunkeln Metallglanz annehmend, reduzirt sich beim Erhitzen unter Sauerstoffgas-Entwicklung zu weißem Silber. Das Schwärzen des Silberchlorids durch Licht und organische Körper beruht wohl auch auf einer Reduktion desselben zu Chlorür, so wie eine gleiche Umwandlung beim Queckſilberchlorid längst bekannt ist.

Das Silberoxyd (Argentum oxydatum) ist neuerdings wieder als Arzneimittel empfohlen worden. Es wird, wie S. 402 1. B. angegeben ist, durch Behandlung der salpetersauren Silberlösung mit einer Auflösung von Ätzkali dargestellt. Die Ätzlauge muß in großer Quantität hinzugesetzt, das ausgeschiedene Oxyd mehreremale mit vielem Wasser abgewaschen, und bei mäßiger Wärme, geschützt vor dem Zutritt des Lichts, getrocknet werden. Es ist etwas im Wasser löslich. — Auch aus dem Chlorsilber läßt sich mittelst heißer Ätzlauge reines Silberoxyd darstellen. Hat man eine kupferhaltige Silberlösung, so fälle man sie durch Kochsalz, wasche den Niederschlag mit heißem Wasser wohl aus, übergieße ihn in einer Schale etwa 1″ hoch mit Ätzlauge von 1,25—1,3 spec. Gew., zerdrücke ihn fein mit einem Platinspatel und koche 10 Minuten lang oder bis der Niederschlag schwer und schwärzlich geworden ist. Sollten noch weiße Punkte zurück seyn, so kann man die Masse in einem Mörser zerreiben und nochmals mit Kalilauge kochen. Das so erhaltene Silberoxyd ist von dem aus Silbersalpeter durch Kali gefällten aber sehr verschieden. Es ist ein schweres, schwarzes, höchstens etwas blauliches, wahrscheinlich krystallinisches Pulver, das sich leicht, vollständig und farblos in Salpetersäure auflöst und in der Glüh-

Digitized by Google

hitze, Sauerstoffgas ausgebend, sich in eine schwammige Masse reinen Silbers verwandelt. Zu bemerken ist jedoch, daß man das Chlorsilber frisch gefällt anwenden muß, einmal getrocknet wird es selbst bei fortgesetztem Kochen nur sehr schwierig durch Kalilauge zersetzt. (Pharm. C. Bl. 1843 S. 238.) — Ein Silberhyperoxyd bildet sich beim Zerlegen des Silbersalpeters durch die Voltaische Säule. Es setzt sich am + Pol in eisenschwarzen Nadeln an, die den Sauerstoff sehr leicht fahren lassen. Mit Phosphor oder Schwefel gemengt und geschlagen, verpufft es lebhaft; in mehreren Säuren löst es sich unter Sauerstoffgasentwicklung.

Zu S. 402 i. B. Silbersalze. Die Silbersalze erleiden nicht nur die am angeführten Ort beschriebenen Zersetzungen, sondern werden auch durch alle vegetabilischen Abkochungen, Extrakte, Zuckersäfte zerlegt, besonders unter dem Einflusse des Lichts, zum Theil scheidet sich das Silber metallisch aus, zum Theil wird es durch die in jenen Gemengen stets enthaltenen salzsauren Verbindungen als Chlorsilber niedergeschlagen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd löst bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auf, und um so mehr, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalz enthalten ist. Auch wird das Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden.

Wurde ein blankes Kupferblech in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Silbersalpeter, die von ausgeschiedenem Chlorsilber eine trübe Beschaffenheit erhalten hat, gestellt, so bedeckte sich das Kupfer bei einer 1000fachen Verdünnung sogleich mit einem Silberhäutchen; nach 12stündiger Ruhe hatten sich kleine dendritenförmige Silberkrystalle um das Kupfer herumgesetzt, deren Volumen durch die Erhitzung der Flüssigkeit noch vermehrt wurde. Die 50,000fache Lösung ohne Salzsäure färbte das Kupfer gelblich; diese Farbe verschwand, als Salzsäure hinzugefügt wurde, jedoch schied sich kein Silber ab. Bei einer 15—20,000fachen Verdünnung schlug sich das Silber als metallische Flecken nieder. (Journ. f. prakt. Chem. S. 244.)

Auf trockenem Weg werden die Silberverbindungen, von welcher Art sie auch seyen, daran erkannt, daß sie beim Erhitzen mit Natrum auf der Kohle vor dem Löthrohr Metallkörner liefern, welche in der äußern und in der innern Flamme unverändert bleiben, die Kohle nicht beschlagen und nach dem Erkalten geschmeidig sind.

Silber und Phosphor. Um Gypsmodelle, bestimmt für galvanoplastische Versuche, mit Phosphorsilber zu überziehen, überstreicht man das Modell mit einer verdünnten Lösung von Silbersalpeter, setzt eine Glasglocke darüber und leitet in dieselbe selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, dadurch leicht zu bereiten, daß man ein paar Gran Phosphor in einer Retorte mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol kocht. Innerhalb weniger Augenblicke ist das Modell mit einer Haut von Phosphorsilber über-

Digitized by Google

zegen, welches ein guter Leiter für die Electricität iſt (Annal d. Chem. u. Pharm. XXXIX.)

Das Silber ſcheint mit Kohlenſtoff eine Verbindung eingehen zu können; beim Glühen des cuminſauren Silberoxyds in einem offenen Gefäß bleibt ein gelber matter Rückſtand, der vollkommen der Einwirkung von Hitze widerſteht, und beim Behandlen mit verdünnter Salpeterſäure, an dieſe Silber abgebend, Kohle zurückläßt.

Aricin, Cusco-Cinchonin.

Das Aricin findet ſich in der unter dem Namen China de cusco und Arica-Rinde bekannten falſchen Chinarinde. Es wird auf gleiche Weiſe aus derſelben gewonnen, wie das Chinin aus der gelben Chinarinde (1. B. S. 492). Es kryſtalliſirt in weißen glänzenden Nadeln, iſt anfangs geſchmacklos, nach einiger Zeit aber einen bittern und brennenden Geſchmack erregend. Iſt in Waſſer unlöslich, leichter als Cinchonin in Alkohol und Äther löslich, an der Luft unveränderlich, in höherer Temperatur anfangs ſchmelzend und ſich bei geſteigerter Hitze zerſetzend. Von concentrirter Salpeterſäure wird es dunkelgrün gefärbt; mit den Baſen bildet es eigenthümliche Salze. Das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Aricin iſt von dem ſchwefelſauren Chinin durch die erwähnte eigenthümliche Reaktion, die es gegen Salpeterſäure zeigt, hinreichend unterſchieden.

Arnicin wird der eigenthümliche Bitterſtoff von Arnica montana genannt ſ. 1. B. S. 660.

Arsenicum. 1. B. 406. 2. B. 873.

Zur Ermittlung des Arſens. Zuſatz zu 1. B. S. 406 und 2. B. 879.

Bei dem Aufſuchen von Arſenik in Leichen iſt es oft der Fall, daß die zur Rettung der Verſtorbenen angeſtellten Verſuche das Gift aus den Gedärmen und dem Magen weggeſchafft haben, daß von dem Ausgebrochenen nichts mehr vorhanden iſt, und daß es alſo unmöglich bleibt, das Arſen entdecken zu können, wiewohl alle Symptome und wahrſcheinlicher Verdacht auf eine Vergiftung deuten. Da aber Orfila bewieſen hat, daß, wenn Arſenik oder irgend ein anderes metalliſches Gift einem lebenden Körper äußerlich oder innerlich beigebracht wird, es ſich nicht blos in die nächſten Umgebungen verbreitet, ſondern auch in die Säftemaſſe, den Urin, und in das geſammte organiſche Gewebe übergeht, wofern nur nach beigebrachtem Gift das Leben nicht plötzlich aufhört, ſo kann auch in dieſem Fall das Gift auf chemiſchem Wege aus dem abſorbirten Antheil deſſelben abgeſchieden werden. Orfila hat hierzu folgendes Verfahren angegeben: Man nimmt ein größeres Stück von einem Körpertheil einer Leiche, z. B. die Hälfte der Leber, eine Lunge, zerſchneidet es in Stücke und kocht dieſe in

Digitized by Google

einer Porcellanschaale mit dest. Wasser, dem sehr wenig Ätzkali, etwa 2—3 Gran auf die Quantität, zugesetzt worden ist, und setzt das Kochen 6 Stunden lang, das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzend, fort; wodurch gewöhnlich der ganze Arsenikgehalt ausgezogen wird, jedoch nicht immer. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, filtrirt, zur Abscheidung alles Fettes ruhig stehen gelassen, letzteres sorgfältig abgeschieden und nun in die Flüssigkeit ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach kürzerer oder längerer Zeit wird sich ein Niederschlag, bestehend aus Schwefelarsen und organischer Materie, oder auch aus letzterer allein, abgesondert haben; dieser wird auf einem Filtrum gesammelt, mit Königswasser oxydirt, die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünnter reiner Schwefelsäure aufgenommen und nun in dem Marsh'schen Apparat behandelt. Gibt sich dann keine Spur von Arsen in dem durch Schwefelwasserstoff gebildeten Niederschlag zu erkennen, so wird die davon abgeschiedene Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, das Zurückbleibende mit Salpetersäure behandelt, um das Arsen auszuscheiden, das durch das Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen seyn sollte. Ausserdem werden die Überreste der Eingeweide, die man dem Versuche unterworfen hat und die bereits durch das Kochen mit dem alkalischen Wasser ausgezogen sind, bei gelinder Wärme und ohne daß sie verbrannt werden, so viel als möglich ausgetrocknet und dann ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Behandlung mit Salpetersäure geschieht auf folgende Weise: Man erhitzt die Säure von 1,37—1,41 sp. G., nachdem man sie mit Silbersalpeter destillirt hat, um allen Verdacht eines Gehalts an Arsen zu beseitigen, in einer Porcellanschaale über Kohlenfeuer bis nahe zum Kochen und trägt in Zwischenräumen von einigen Minuten 3 bis 4 Stücke von der getrockneten Masse nach einander hinein. Die Auflösung, schnell und unter Entwicklung von rothen Dämpfen erfolgend, besitzt eine hellgelbe Farbe, die bei fortgesetztem Verdunsten orange und am Ende dunkelroth wird, auch an den Rändern anfängt, hier und da verkohlte Stellen zu bekommen. Nach einigen Augenblicken stößt sie einen dicken undurchsichtigen Rauch aus, wo man sie sogleich vom Feuer entfernen muß. Die Verwandlung geht jetzt von selbst fort, die Masse raucht und bläht sich auf, ohne jedoch überzusteigen, und wenn alles vorüber ist, bleibt eine poröse Kohle zurück. Nach dem Erkalten wird die leichte, zerreibliche und mehr oder weniger feste Kohle in einem Porcellanmörser zu Pulver gebracht und mit Wasser ausgekocht, um die Arsensäure aufzulösen, welche sich in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf die arsenige Säure in der verdächtigen Substanz gebildet haben könnte. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche verschiedentlich gefärbt seyn kann, und bringt sie in den Marsh'schen Apparat, worin man zuvor reines Zink und verdünnte reine Schwefelsäure gethan hat. Scheidet sich dabei eine schwarze oder braune Masse ab, die, einen Schaum bildend, überzusteigen droht, so gießt man schnell die ganze Flüssigkeit in einen großen verkorkten Trichter über, spült das Zink mit ein

Digitized by Google

wenig Wasser ab und gießt dieses Spülwasser mit in den Trichter. Die in dem Trichter enthaltene Flüssigkeit theilt sich bald in 2 Lagen, eine schaumige, die an der Oberfläche sitzt, und eine flüssige, welche letztere man wieder in den Apparat zurückfließen läßt. Ist der Schaum nicht bedeutend, so gießt man eine dünne Schicht Baumöl oben auf die Flüssigkeit, wodurch das Schäumen verhindert wird. Orfila zündet das Wasserstoffgas an und läßt es gegen ächtes Porzellan brennen, aber so oft gegen eine andere Stelle, bis es nicht mehr von der Flamme geschwärzt wird. Man kann auch die eben erwähnte Operation sogleich vornehmen, nachdem man die für die Prüfung bestimmte Substanz, ohne sie vorher der Behandlung mit Kali, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu unterwerfen, getrocknet hat. — Zum Gelingen dieser Verkohlungs-Operation thierischer Stoffe ist eine Salpetersäure von bestimmter Stärke und eine bestimmte Quantität davon erforderlich. Bei zu viel Salpetersäure entzündet sich die Masse bei der Verkohlung und das Arsen raucht weg. Verschiedene Körpertheile erfordern ungleiche Mengen von Salpetersäure, worüber Orfila folgendes angiebt: Getrocknetes Blut 3 Unzen, Salpetersäure von 1,37 sp. G. 7 Unzen. Getrocknetes großes und kleines Gehirn von einem Erwachsenen 6 Unzen, Salpetersäure 2 Pfund 4 Unzen. Beide Lungen getrocknet 5½ Unze, Salpetersäure 1 Pfund. Das Herz 6 Drachmen, Salpeters. 5 Unzen. Die Leber 12 Unzen, Salpetersäure 34 Unzen. Die Milz 12 Drachmen, Salpeters. 3½ Unze. Magen und Gedärme 3 Unzen, Salpeters. 9 Unzen. Die beiden Nieren 2 Unzen, Salpetersäure 6 Unzen. Muskeln 22 Unzen, Salpetersäure 2 Pfund 4 Unzen. Rückstand von der Einkochung des mit Schwefelwasserstoff gefällten Dekokts 3 Unzen, Salpetersäure 9 Unzen. Alle diese Substanzen müssen so stark wie möglich getrocknet worden seyn. — Die mit Wasser ausgekochte Kohle unterwirft Orfila noch einer weitern Behandlung, falls nämlich die Verkohlung durch Salpetersäure so weit geführt hat, daß keine freie Säure mehr vorhanden wäre; sie wird mit ½, 1 oder 2 Unzen krystallisirtem Salpeter vermischt, die Mischung getrocknet und in einem hessischen Tiegel verbrannt. Die gewonnene Asche wird in der Wärme mit einem mäßigen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure digerirt, wodurch der etwa vorhandene arsensaure Kalk, der in bloßem Wasser unlöslich ist, zerlegt wird; die saure Flüssigkeit wird filtrirt, und das Filtrat in den Apparat gebracht.

Eine andere Methode zur Ausziehung des Arseniks aus Thierstoffen hat Malle (Pharmac. Central-Bl. 1839. S. 101) vorgeschlagen, die Beachtung verdient. Die Masse wird im Wasserbad fast eingetrocknet, durch Ausziehen mit Äther und darauf mit Alkohol von Fett und andern in diesen Lösungsmitteln auflöslichen organischen Stoffen befreit, dann in einer Porcellanschaale mit Schwefelwasserstoffammoniak übergossen und damit im Wasserbad bis zur Trockne digerirt. Aus dem Rückstand zieht man mit ammoniakhaltigem Alkohol das Schwefelarsen aus, filtrirt, wascht mit Alkohol nach, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Königswasser (um die arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydiren)

Digitized by Google

verdünnt mit Wasser, sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, so daß sie alkalisch wird und präcipitirt hierauf mit schwefelsaurer Bittererde. Der Niederschlag ist arsensaure Ammoniak-Bittererde, die mit Leichtigkeit reduzirt werden kann, wenn man sie in einem Strom von Wasserstoffgas glüht, wobei das Arsen metallisch sublimirt wird.

Reinsch (Journ. für prakt. Chem. XXIV. 244) hat eine Arsenikprobe angegeben, die ebenfalls zweckmäßig zu seyn scheint. Man vermischt die arsenhaltige Flüssigkeit mit vieler Salzsäure, sticht einen blanken Kupferstreifen in dieselbe und erhitzt das Gemisch; jedoch nicht bis zum Sieden. Nach 8 bis 10 Minuten ist das Kupfer mit Arsenik überzogen und es sieht dann wie Eisen aus. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich; wird das Kupfer in der warmen Flüssigkeit eine Weile liegen gelassen, so fällt das Arsen ab, und die Stückchen können beim Erhitzen durch den Geruch erkannt werden. Ist der Arsenik-Überzug zu gering dazu, so wird das Kupferblech herausgezogen, während der Überzug noch darauf sitzt, und mit ein wenig Salpetersäure befeuchtet, in welcher sich das Arsen auflöst; wenn das Kupfer blank geworden ist, spült man die Lösung davon ab, und stellt mit dieser die Marsh'sche Probe in einem sehr kleinen Apparat an.

Antimon schlägt sich auf diese Weise ebenfalls auf das Kupfer nieder, aber es giebt einen ins Violette ziehenden Überzug. Läßt man den Überzug abfallen, so unterscheidet er sich durch den mangelnden Knoblauchsgeruch beim Erhitzen vom Arsen. Niederschläge von andern Metallen sind von Arsen verschieden und können keinen Irrthum verursachen (s. auch dessen Schrift „das Arsenik" wo die Methode beide Metalle, das Arsen und das Antimon, bei gerichtlichen Untersuchungen zu bestimmen, genau beschrieben worden ist).

Danger und Flandin (Centr. B. 1842. S. 771) bewirken die vollständige Verkohlung der organischen Substanz, behufs zur Ermittlung des Arsens, auf folgende Weise: Man vermischt die organische Substanz in einer Porcellanschale mit ⅛ ihres Gewichts Schwefelsäure und erhitzt dann allmählig, bis schwefels. Dämpfe erscheinen; die Masse, sich auflösend, verkohlt dann während der Abdampfung unter stetem Umrühren mit einem Glasstab ohne alle Aufblähung. Die Erhitzung wird fortgesetzt, bis der Rückstand zerreiblich ist, worauf man etwas conc. Salpetersäure oder Königswasser mit Salpetersäureüberschuß hinzufügt, abermals zur Trockne verdunstet, dann den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt und die erhaltene klare Flüssigkeit, in der alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, in den Marsh'schen Apparat bringt.

Auch mittelst Salpeter kann man die organischen Substanzen zerstören und zur Ausscheidung des Arsens geschickt machen. Zu diesem Zweck wird die zu prüfende Substanz in einem Mörser von Glas mit ungefähr ihrem doppelten Gewicht reinem Salpeter innig zerrührt, die Mischung hierauf getrocknet und nun portionweise in einen bis zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Wenn nach dem Eintragen der ersten Portion

Digitized by Google

der Rückstand nicht weiß oder grauweiß, sondern noch kohlig erscheint, so muß zu dem übrigen Gemisch vor dem Eintragen in den Tiegel noch etwas Salpeter zugesetzt werden. Sobald die ganze Masse verpufft ist und das Produkt der Verpuffung sich in glühendem Fluß befindet, läßt man erkalten, löst die Salzmasse in destillirtem Wasser auf, sättigt die Lösung mit Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne, um jede Spur rückständiger salpetriger oder Salpetersäure zu verjagen, nimmt den Rückstand mit der 6fachen Menge Wassers auf und unterwirft die Flüssigkeit der Marsh'schen Probe. Da bei dieser Operation zuweilen gegen das Ende eine Verbrennung statt findet, die sich nicht verhüten läßt, und durch welche ein merklicher Verlust an Arsen statt findet, so ist die oben angeführte Methode, die organischen Stoffe mit Schwefelsäure zu behandeln, vorzuziehen.

Elsner (Pharm. Centralbl. 1840. S. 380) gibt folgende Zerstörungs-Methode der organischen Stoffe vor der Ausscheidung des Arsens an: Man rührt die Probe mit Chlorkalk an, setzt Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch. Ist die Mischung entfärbt, so wird filtrirt, die saure Mischung verdunstet, bis alles freie Chlor ausgetrieben worden ist, und dann der Marsh'schen Probe unterworfen, oder die Flüssigkeit wird, nach Wöhlers Verfahren, zur Fällung mit Schwefelwasserstoffgas vorher mit einem schwefligsauren Salz bis zur Austreibung der schwefligen Säure gekocht.

Es braucht übrigens wohl keiner Erwähnung, daß bei Anwendung des Marsh'schen Apparats derselbe stets nur als Mittel dienen muß, das Metall zu concentriren, um dann seine chemischen Eigenschaften zu prüfen, und daß man dessen Anzeigen als Null oder wenigstens als sehr zweifelhaft betrachten muß, wenn der in dem vordern Theil der erhitzten Röhre gebildete Absatz wegen seiner geringen Dicke nicht gestattet, die chemischen Charaktere des Arsens auf eine unzweideutige Weise zu bewahrheiten.

Noch ist zu bemerken, daß in den meisten Vergiftungsfällen die Prüfung der ausgebrochenen oder in dem Verdauungskanale gebliebenen Substanzen die Gegenwart des Giftes nachweisen wird, die Verkohlung der Organe also nur in den Fällen, wo die erstern Versuche fruchtlos gewesen sind, oder wo die muthmaßlichen Umstände der Vergiftung ihre Nothwendigkeit erheischen, vorgenommen zu werden braucht.

Orfila wollte die höchst wichtige Entdeckung gemacht haben, daß auch im gesunden und nicht vergifteten menschlichen Organismus arsenikſaure Kalkerde, welche er in kleinen Quantitäten in den Knochen gefunden zu haben glaubte, natürlich vorhanden sey. Diese arsenikſaure Kalkerde, welche einen natürlichen Bestandtheil des menschlichen Leibes ausmacht, soll aber vom kochenden Wasser, wenn man es stets neutral hält, nicht ausgezogen werden, während der Arsenik, welcher als Gift beigebracht wurde, durch kochendes Wasser ausgezogen werden könne.

Danger und Flandin, so wie Pfaff, konnten jedoch bei ihren Versuchen kein ähnliches Resultat erhalten, so daß also die Angabe von Orfila (wie er später selbst gefunden hat) auf einer Täuschung beruht,

Digitized by Google

daher entstanden, daß dem Arsen ähnliche Flecken auf Glas oder Porcellan durch brennendes Wasserstoffgas oder durch eine kohlig brenzliche Substanz, welche bei der Gasentwicklung mit fortgerissen worden, hervorgebracht werden können, welche Flecken Orfila „taches de crasse“ nennt. Diese Flecken können leicht täuschen, doch sind sie leicht daran zu erkennen, daß sie sich weit schwerer in Salpetersäure auflösen, als die arsenikalischen und stets mit Hinterlassung kohliger Theilchen, die nur in der Hitze verschwinden. Es können aber auch noch auf andere Weise dem Arsen ähnliche Flecken bei Befolgung der Marsh'schen Methode entstehen und so Täuschungen veranlassen. Wendet man nemlich Porcellanplatten an, wie sie jetzt häufig verkauft werden, welche mit einer weißen Glasur (von Zinnoxyd) überzogen sind, so gibt die brennende Wasserstoffgasflamme, die darauf geleitet wird, auch einen metallisch glänzenden dunklen Fleck durch Reduktion des Zinnoxyds. Nimmt man statt Porcellan Glas, so kann dieses Bleioxyd enthalten, welches von Wasserstoff noch leichter reduzirt wird, als Zinn. So gibt auch das mit einer Bleiglasur bedeckte weiße Steingut in der reinen Wasserstoffgasflamme braune Flecken. Selbst bei Behandlung größerer Mengen von Zink mit Schwefels. bekommt man stets Anflüge von Zinkoxydsulphuret, die ebenfalls den Arsenflecken sehr ähnlich sind.

Über die Unterscheidung des Arsens vom Antimon in Vergiftungsfällen. Zusatz zu 2. B. S. 885.

Man verfährt nach Marsh (Annal. d. Chem. u. Pharm. 34. S. 237) auf folgende Art: Nachdem man die bekannte Vorrichtung zur Entdeckung des Arsens oder Antimons hergestellt hat, benetzt man das Stück Glas oder Porcellan, auf dem der metallische Anflug sich gewöhnlich absetzt, mit einem einzigen Tropfen Wasser, es so haltend, daß letzterer daran hängen bleibt. Das herausströmende Gas wird nun entzündet und das befeuchtete Stück Glas ohngefähr einen Zoll von dem Gasstrom entfernt oder genau über das äußerste Ende des Flammenkegels gehalten. Hierdurch wird das Arsen, wenn es in dem zu prüfenden Gemenge enthalten ist, gleichzeitig mit dem Wasserstoff oxydirt, und es entsteht, mit dem darüber schwebenden Tropfen Wasser in Berührung kommend, eine, je nach der Quantität des vorhandenen Arsens, stärkere oder schwächere Auflösung von arseniger Säure, in welcher man durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak sich leicht von der Gegenwart der arsenigen Säure überzeugt. — Das Antimon bringt unter gleichen Umständen, da es unlöslich bleibt, keine Veränderung hervor. Enthält der zu untersuchende Gegenstand viel Arsen, so bedient man sich hierzu einer geeigneten, 6 Zoll langen und 1¼ Zoll weiten Glasröhre, die man innerhalb mit destillirtem Wasser benetzt, ohne jedoch dieses Wasser mit den Fingern zu berühren, und hält diese Röhre vertikal über das äußerste Ende der Flamme. Man erhält so eine concentrirte Auflösung, in der man mit Leichtigkeit das Arsen nachweisen kann. Die beste Form für ein solches Glasrohr dürfte nach Berzelius die seyn, daß es in dem untern Ende trichterförmig erweitert ist, damit von dem warmen Gas-

Digitized by Google

strom nichts vorbei gehe, und die beste Art, es zu befeuchten, die, daß man die Dämpfe von kochendem Wasser durch dasselbe saugt, wobei es überall mit einem Hauch beschlagen wird, der nicht wieder herabfließt.

Bischoff (Pharmac. Centr. Bl. 1840 S. 419) glaubt in einem alkalischen unterchlorigsauren Alkali ein Reagens aufgefunden zu haben, um die Flecken von reduzirtem Antimon von denen von Arsen unterscheiden zu können. Das unterchlorigsaure Alkali löst nemlich einen Flecken von metallischem Arsen vollkommen ohne Rückstand auf, greift aber einen Flecken von Antimon nicht an. Ist der Flecken aus Arsen und Antimon gemischt, so wird ersteres ausgezogen, das letztere bleibt zurück. Ein Tropfen der concentrirten Lösung auf den Flecken fallend, macht den Arsen in wenig Augenblicken verschwindend, während das Antimon noch nach 24 Stunden vorhanden ist.

Lassaigne hat vorgeschlagen, das Arsenwasserstoffgas nicht zu verbrennen, sondern durch salpetersaure Silberlösung zu leiten; es wird metallisches Silber abgeschieden und das Arsen vollständig als arsenige Säure in der Flüssigkeit zurückbehalten. Zuletzt fällt man das unzersetzte Silbersalz durch Salzsäure und weist nun die arsenige Säure in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit nach. Dabei muß man sich aber hüten, die bloße Trübung oder Fällung des Silbersalzes durch das Gas als hinreichenden Beweis für Arsen anzusehen. Eine solche wird schon im Sonnenlicht auch durch Kohlenwasserstoff, selbst reinen Wasserstoff ꝛc. hervorgebracht.

Wackenroder (Pharmac. Centralbl. 1842 S. 449) läßt das im Marsh'schen Apparat entwickelte Gas durch eine wenig weite, aber starke rechtwinkelig gebogene Glasröhre gehen, welche mit der Alkoholampe möglichst stark erhitzt wird, wo sich das Metall in der Röhre ansetzt; das an der Spitze ausströmende Gas wird angezündet. — Der Arsenanflug unterscheidet sich im Aussehen nur sehr wenig von dem Antimonanflug. Letzterer zeigt meistens eine ins Zinnweiße geneigte Farbe und einen stärkern Metallglanz, als ersterer. Bei 200facher Vergrößerung erscheinen beide etwas krystallinisch, jedoch nicht immer deutlich. Sind die Anflüge sehr stark, so ist zuweilen der untere Rand des Arsenanflugs etwas aufgebogen und vom Glas abgelöst. — Wird die von dem Gasentwicklungsapparat abgenommene und an der Spitze zugeschmolzene Röhre über der Alkoholampe erhitzt, so verschwinden beide Anflüge gleich schnell und vollständig, wenn die Luft in der Röhre zur völligen Oxydation der Metalle hinreicht. Die entstehende arsenige Säure bildet ein so ausgezeichnetes Sublimat, daß sie niemals mit Antimonoxyd oder einem andern hier möglicherweise sich bildenden Anflage verwechselt werden kann. Dem bloßen Auge, oder unter der Loupe wenigstens, erscheint der Anflug bestehend aus einzelnen glasglänzenden, körnigen Krystallen, doch sind sehr kleine Mengen des Sublimats auch mit der Loupe fast nicht mehr als arsenige Säure zu bestimmen. Eine 200fache Vergrößerung reicht aber hin, die geringsten Spuren von arseniger

Digitized by Google

Säure als vollkommen ausgebildete, glasglänzende, durchſichtige reguläre Octaëder zu erkennen.

Das von einem Antimonanfluge herrührende Sublimat beſteht in Antimonoxyd, welches in ſeiner Kryſtallform ſowohl, als auch in ſeinem Verhalten bei der Erhitzung in der Glasröhre die ausgezeichnetſten und markirteſten Unterſchiede von der arſenigen Säure darbietet. Das Sublimat zeigt nicht wie die arſenige Säure eine unter allen gleichen Umſtänden gleiche Beſchaffenheit. Iſt das Antimonoxyd von der Alkoholflamme nicht getroffen worden, ſo erſcheint es unter dem Mikroskop prismatiſch kryſtalliniſch, und keine Spur von oktaëdriſcher Kryſtalliſation kann daran wahrgenommen werden. Wird es aber zufällig oder abſichtlich erhitzt, ſo ſchmilzt es und zeigt nach dem Erkalten wenig oder keine kryſtalliniſche Beſchaffenheit mehr. Ein kleiner, unter das Mikroskop gebrachter Glasſplitter der zerſchlagenen Röhre genügt vollkommen, das Antimonoxyd von der arſenigen Säure ſogleich zu unterſcheiden. Ein noch auffallenderer Unterſchied zwiſchen beiden oxydirten Metallen beſteht darin, daß die arſenige Säure nicht nur ſehr leicht, ſondern auch vollſtändig von dem Glas verflüchtigt werden kann, auf welchem ſie ſich abgeſetzt hatte, während dieſes bei dem Antimonoxyd durchaus der Fall nicht iſt. Wird daher die Reduktionsröhre, in welcher arſenige Säure enthalten iſt, an der Spitze wieder geöffnet und in geneigter Lage ſo lange mit der Alkohollampe erhitzt, bis alle arſenige Säure hinausgetrieben worden iſt, ſo kann dann keine Veränderung in derſelben Röhre vorgehen, wenn man ſie wieder an den Gasentwicklungsapparat befeſtigt, aufs neue völlig reines Waſſerſtoffgas hindurchſtrömen läßt und ſie zugleich möglichſt ſtark erhitzt. — Das Antimonoxyd hingegen läßt ſich nur einem Theil nach verflüchtigen aus der geöffneten Reduktionsröhre, ſelbſt wenn man während des Erhitzens durch die Röhre hindurchbläſt. Das Oxyd vereinigt ſich vielmehr mit dem Glas und zwar um ſo mehr, je ſchneller und ſtärker das Glas erhitzt und bis zum Erweichen gebracht wird. Läßt man nun aufs neue reines Waſſerſtoffgas hindurchtreten, während die Alkoholflamme die Röhre erhitzt, ſo beginnt ſogleich die Reduktion des mit dem Glas verbundenen Antimonoxyds. Da das Oxyd meiſtens auf einer größern Oberfläche des Glaſes verbreitet iſt, als das metalliſche Antimon zuvor, ſo fällt dieſe zweite Reduktion des Antimons auch weit mehr in die Augen. Es kann die Röhre ihrer ganzen Länge nach ſchwarz oder braunſchwarz, jedoch nicht undurchſichtig, werden.

Pettenkofer (B. Repert. XXVI. S. 289) erhitzt den Theil der Röhre, wo der Anflug ſitzt, mit der Alkoholflamme und läßt Schwefelwaſſerſtoffgas darüber hinſtreichen; rührt der Anflug von Arſen her, ſo verwandelt er ſich in ſchön gelbe Dämpfe, die ſich gleich wieder ringförmig um die Röhre etwas weiter nach vorn anſetzen und Schwefelarſenik, auf trocknem Wege gebildet, ſind. Dagegen ein Beſchlag, von Antimon herrührend, wird, auf dieſelbe Weiſe mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt, ſchön kermesroth, indem ſich amorphes Schwefelantimon bildet. Auſſer der Farbe

Digitized by Google

unterscheidet sich der Antimonbeschlag noch dadurch vom Arsenik, daß sich der Kermes fast nur bildet, wenn man mit dem Löthrohr erhitzt, während der Schwefelarsenik sich schon in der bloßen Alkoholflamme erzeugt (obwohl es auch hier besser ist, das Löthrohr zu Hülfe zu nehmen). Arsenikringe, so dünn, daß sie dem Auge kaum erkennbar sind, werden, in Schwefelwasserwasserstoff erhitzt, mit schön gelber Farbe deutlich sichtbar, da sie durch Aufnahme von Schwefel bedeutend an Körper zunehmen. Bei starker Erhitzung setzt wohl auch das Schwefelwasserstoffgas Schwefel ab, der sich aber auffallend von dem Schwefelarsenik unterscheidet, sich auch nicht wie dieser in Ätzammoniakflüssigkeit auflöst. Andere Anflüge, entstanden durch Kohlenwasserstoffgas, durch phosphorig- und schwefligsaures Ammoniak, verändern beim zweiten Glühen mit Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe nicht.

Diese Methode reicht hin, Arsen von Antimon zu unterscheiden, falls man nur mit einem der Körper zu thun hat, sie genügt aber nicht, die Anwesenheit des Arsens mit Sicherheit darzuthun, im Fall gleichzeitig Antimon zugegen ist.

Fresenius, gestützt auf Pettenkoffers Versuche, wendet eine Methode an, die eine absolute Scheidung des Arsens von Antimon gewährt und in gerichtlicher Beziehung allen Anforderungen entspricht (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLIII. S. 361). Man verschafft sich auf die bekannte Art durch Erhitzen der Glasröhre, aus welcher das arsen- oder antimonhaltige Wasserstoffgas ausströmt, einen möglichst starken Metallspiegel, vertauscht alsdann die erste Röhre mit einer zweiten, dritten u. s. w., so lange man noch deutliche Anflüge bekommt. Man leitet jetzt durch die Glasröhren einen so langsamen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas, daß dasselbe, wenn es an der fein ausgezogenen und abgekneipten Spitze der Röhre entzündet wird, eben noch fortbrennt und erhitzt alsdann den Metallspiegel mit einer einfachen Alkoholflamme von außen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstroms. Wenn man einmal die Stärke kennt, welche der letztere haben muß, wenn man keine zu kurzen Glasröhren anwendet und sich überhaupt in dieser Arbeit einige Übung erworben hat, so gelingt es jedesmal die reguliniſchen Metalle ohne den geringsten Verlust in Schwefelmetalle zu verwandeln.

Man führt jetzt durch dieselben Röhren einen mäßig starken Strom trocknes salzsaures Gas, welches man geradezu erhält, wenn man in viel concentrirte Schwefelsäure etwas Kochsalz bringt und ganz gelinde erwärmt. Zwischen dem Gefäß, aus welchem sich das Gas entwickelt, und der Glasröhre mit dem Schwefelmetall bringt man eine kurze, weitere, mit Baumwolle locker gefüllte Röhre an. — Bestand der Metallspiegel nur aus Antimon, so verschwindet das Schwefelantimon, welches man dann allein in der Röhre hat, im Fall es in dünnen Schichten war, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in wenigen Sekunden. Das Schwefelantimon setzt sich nemlich mit dem Chlorwasserstoff um und das entstehende Chlorantimon ist in dem Strom des salzsauren Gases außerordentlich flüchtig. Leitet

Digitized by Google

man denselben in etwas Wasser, so läßt sich in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff und andere Reagentien nachweisen. — Bestand der Metallspiegel nur aus Arsen, hat man in der Röhre also nur gelbes Schwefelarsen, so bleibt Alles unverändert, das salzsaure Gas übt auch bei längerem Durchströmen auf das Schwefelarsen keinen Einfluß aus. — Ist endlich Arsen und Antimon gleichzeitig zugegen, so verschwindet, wie natürlich, das Schwefelantimon alsobald aus der Röhre, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt. Nimmt man jetzt die Glasröhre weg, bläst die ausgezogene Spitze zu und gießt etwas Ammoniumflüssigkeit hinein, so verschwindet der gebliebene gelbe Anflug auf der Stelle, auf diese Weise noch einmal Gewißheit erhaltend, daß derselbe wirklich Schwefelarsen war. Verdampft man die ammoniakalische Flüssigkeit auf einem Uhrglas, so erhält man die ganze Menge des Arsens, welche in dem Metallspiegel zugegen war, als Schwefelarsen wieder und kann nach Belieben dasselbe einer nochmaligen Prüfung unterwerfen.

Arsenwasserstoffgas soll, durch Auflösungen von Ätzalkalien streichend, keine Veränderung darin hervorbringen, dagegen Antimonwasserstoffgas schon nach kurzer Zeit mehr oder weniger braungelbe oder braunschwarze Flocken fällt. Letzteres erfolgt auch, wenn dem Arsengas Antimonwasserstoffgas beigemengt ist.

Zusatz zu 2. B. S. 882. Die Reinheit der Reagentien betreffend.

Die rauchende Schwefelsäure (nordhäuser Vitriolöl) enthält fast niemals Arsen, öfter aber Selen, ein Stoff, der viele Ähnlichkeit mit dem Arsen hat, und ein ganz gleiches Gas gibt. Man entdeckt das Selen in der Schwefelsäure auf die im 1. B. S. 211 angegebene Weise, auch dadurch, daß hineingetauchtes Silber sogleich eine schwarze Farbe annimmt (Fischer). Enthält die Schwefelsäure schweflige Säure, wie dieß öfter der Fall bei der Nordhäuser Schwefelsäure ist, so ist sie zur Entbindung von Arsenwasserstoff deshalb untauglich, weil die schweflige Säure in Schwefelwasserstoffgas verwandelt und durch dieses das Arsen theilweise oder völlig als Schwefelarsen gefällt wird.

Nach Reinsch soll arsenhaltiger Zink selbst durch Destillation nicht vollkommen von Arsen befreit werden können. — Dasselbe Zinkstück, welches schon einmal mit einer arsenhaltigen Flüssigkeit in Berührung war, kann, da es jetzt auch arsenhaltig geworden ist, nicht zum zweitenmal zu einem ähnlichen Versuch gebraucht werden. Da das Arsenwasserstoffgas so äußerst nachtheilig auf die Gesundheit einwirkt, so hat der Experimentirende die größte Vorsicht nöthig, um nichts von diesem Gas einzuathmen.

In Vergiftungsfällen, wo das Eisenoxyd als Antidot angewendet worden und der Thatbestand der Vergiftung chemisch festgestellt werden soll, wird es am besten seyn, die Entleerungen durch Schlämmen von dem Eisenoxyd zu trennen, letzteres in Salzsäure aufzulösen und im Marsh'schen Apparat zu untersuchen, oder mit Kupfer zu kochen. Es ist aber dann auch nöthig, eine Probe des als Gegenmittel angewendeten Eisen-

Digitized by Google

oryds auf Arsen zu prüfen, da nach Orfila das Eisenoxydhydrat und der Colcathar vitrioli der Apotheken selbst Arsen enthalten kann.

Werden organische Substanzen, die Eiweißstoff oder eine andere Proteinverbindung enthalten und denen man etwas arsenige Säure zugesetzt hat, kochend mit Kalilauge behandelt, die abfiltrirte Auflösung mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff präcipitirt, so enthält der Niederschlag kein Arsen, weil in diesem Fall durch Einwirkung der Kalilauge auf Eiweiß oder andere Proteinverbindungen Schwefelkalium sich bildet, welches beim Ansäuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt, wodurch der Arsen aus der Flüssigkeit als Schwefelarsen präcipitirt wird.

Zusatz zu 1. B. S. 414. Verhalten des Arsenschwefels zu Alkalien.

Schwefelarsen löst sich mit Leichtigkeit in ätzenden Alkalien, und zwar unter Zersetzung, auf. Das Arsen des Schwefelarsens oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Alkali's zu arseniger Säure, während sein Schwefel mit dem Alkalimetall in Verbindung tritt. Letzteres bildet mit dem überschüssigen Schwefelarsen ein auflösliches Schwefelsalz, die arsenige Säure hat sich mit dem unzersetzten Alkali verbunden; nie entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Schwefels. Auch in den Auflösungen der kohlensauren Alkalien erfolgt dieselbe gegenseitige Zersetzung des Schwefelarsens und des Alkalis unter Entbindung des kohlensauren Gases. Das Schwefelarsen löst sich in dem alkalischen Schwefelmetall in der Wärme in etwas größerer Menge als in der Kälte; aus einer concentrirten heißen Auflösung des Schwefelarsens in kohlensaurem Alkali setzt sich daher beim Erkalten etwas Schwefelarsen ab. Wird die Auflösung durch eine Säure zersetzt, so reicht der Schwefelwasserstoff aus dem alkalischen Schwefelmetall gerade hin, um mit der arsenigen Säure Schwefelarsen zu bilden; es scheidet sich daher aller Schwefelarsen, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ab.

Das Arsensulphid vereinigt sich mit andern Schwefelbasen in mannigfaltigen Verhältnissen. Man bezeichnet diese Verbindungen mit dem Namen Arsensulphidsalze (2. B. S. 650).

Das zeither so oft erwähnte Arsenwasserstoffgas As2H6 erhält man rein, wenn Zinkarsenür (Arsenzink) in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt ist; es kann über ausgekochtem Wasser aufgefangen werden. Mehrere Eigenschaften dieses Gases sind schon im 2. B. S. 880 beschrieben worden. Es ist brennbar, leicht entzündlich, besitzt einen höchst unangenehmen eigenthümlichen Geruch, und wird bei starkem Druck und niederer Temperatur (bei — 40) tropfbarflüssig; es ist, eingeathmet, in hohem Grade giftig; selbst wenn es nur $\frac{1}{10}$ von der eingeathmeten Luft beträgt, wirkt es tödtlich. Alles Wasserstoffgas, wenn es sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, welche die kleinsten Mengen arseniger Säure enthält, ist gemischt mit mehr oder weniger Arsenwasser-

Digitized by Google

stoffgas und setzt, durch eine an einer Stelle glühende Glasröhre streichend, metallisches Arsen auf dieselbe ab. Auf diese Eigenschaft gründete Marsh sein Verfahren zur Entdeckung des Arsens, welches 2. B. S. 881 beschrieben worden ist. Wenn also arsenhaltiges Zink in reiner Salzsäure gelöst und das sich entwickelnde Gas, wie eben erwähnt wurde, durch eine glühende Röhre geleitet wird, so gibt der entstehende schwarze metallische Anflug sogleich die Beimischung von Arsen zu erkennen. Dasselbe findet statt, wenn arsenhaltige Salzsäure mit reinem Zink zusammengebracht wird. Prüft man Eisen oder Zinn oder andere Metalle auf Arsen, so muß das Gas vorher durch eine 12 Zoll lange, mit lockerer Baumwolle angefüllte Glasröhre geleitet werden, um die durch die Heftigkeit der Gasentwicklung mit fortgerissenen Tröpfchen der Flüssigkeit zurückzuhalten; im entgegengesetzten Fall erhält man stets schwarze Auflüge von metallischem Eisen, Zinn ꝛc., die an ihrem Verhalten zu Salpetersäure und Schwefelammonium übrigens leicht erkannt werden können. Das Arsenwasserstoffgas wird auch durch viele Lösungen der Metallsalze, besonders von leicht desoxydirbaren Metallen, zersetzt, theils in Wasser und Arsen, theils in Wasser und arsenige Säure. Chlorgas zerlegt es unter Entflammung, Sublimat ist vorzüglich empfindlich darauf, wird das Gas in die wässerige Lösung desselben geleitet, so scheidet sich Calomel und arsenige Säure, später Quecksilber und Arsen ab. Kupferoxydauflösungen zersetzen das absorbirte Gas vollkommen; auch Schwefel, Phosphor, so wie mehrere Alkalien, zerlegen es beim Erhitzen. Wasser löst ⅛ seines Volums Arsenwasserstoff; im Äther und Alkohol ist es wenig, in Terpentinöl und fetten Ölen in größerer Menge löslich.

Arsenwasserstoff, fester (Wasserstoffarsenik) As_2H_4, bildet sich beim Auflösen von Kalium- und Natrium-Arsenür in Wasser. Ein chocoladefarbenes Pulver, welches beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt und Arsen zurückläßt.

Arthanitin (Cyclamin). Ein eigenthümlicher Pflanzenstoff, der in der Wurzel von Cyclamen europaeum enthalten, bis jetzt aber noch nicht officinell geworden ist. Das Arthanitin ist krystallisirbar, schmeckt scharf und brennend und wirkt brechenerregend.

Asarin. Asarumölhydrat. s. 2. B. 185.

Asarumbitter, auch Asarin genannt s. Extract. asari. 1. B. S. 664.

Asparagin. Formel des krystallisirten $C_8N_4H_{16}O_6 + 2Aq.$

„ des bei 120° getrockneten $C_8N_4H_{16}O_6$.

1. B. S. 664.

Atropin. 1. B. S. 669. 2. B. S. 921.

Wenn bei der im 1. B. angegebenen Bereitungsart des Atropins die alkoholische Auflösung des rohen Atropins sich beim Vermischen mit Wasser nicht trübt, auch nach einigen Stunden sich aus der Mischung nur wenig oder kein Atropin ausscheidet, so neutralisirt man sie alsbald mit Schwefel-

Digitized by Google

säure, verdampft, zerlegt das Salz mit kohlensaurem Kali und verfährt dann weiter wie angegeben.

Aus den Belladonnablättern erhält man das Atropin auch auf folgende Weise: Man erschöpft die Blätter mit Wasser, verdampft den Auszug in gelinder Wärme zur Extractdicke; löst dieses in Wasser, und verdünnt die Auflösung so lange mit Wasser, als Trübung entsteht, filtrirt, und verdampft das Filtrat zur Syrupsconsistenz. Man setzt hierauf der so weit verdunsteten Flüssigkeit ¼ ihres Gewichts mit Wasser zu einer Milch abgeriebenes Kalkhydrat zu, läßt das Gemeng einige Stunden unter öfterm Schütteln kalt in Berührung stehen, fügt 2 Th. Alkohol hinzu, tüchtig umschüttelnd, und dann noch 1 Theil Äther. Die äther-alkoholische Lösung wird von dem Coagulum abgegossen, letzteres gepreßt, mit Ätheralkohol gewaschen und dem Auszug noch 1 Th. Äther zugesetzt. Die von der dunkelbraunen wässerigen Flüssigkeit getrennte ätherisch alkoholische Lösung wird mit Schwefelsäure gesättigt, der Ätheralkohol in gelinder Wärme größtentheils abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und der Rest von Alkohol durch Verdampfen in offenen Gefäßen entfernt. Die aufs neue filtrirte Flüssigkeit wird nun noch weiter wie oben verdampft, vorsichtig mit kohlensaurem Kali bis zur Neutralität versetzt, filtrirt und das Atropin durch überschüssig zugesetztes kohlensaures Kali gefällt und auf die angegebene Art gereinigt. Auch kann man die schwefelsaure Lösung mit Ätzkali fällen, und die Flüssigkeit mit Kochsalz oder zerfallenem Glaubersalz versetzen, wo der Rest Atropin herausfällt, und wie vorher verfahren; doch erleidet man dabei leicht Verlust! Diese Arbeiten müssen möglichst beschleunigt und allzugroße Wärme muß so viel wie möglich vermieden werden, weil sonst ein großer Theil Atropin zerlegt wird.

Der Vorgang bei der Darstellung des Atropins ist nun folgender: Das Atropin ist in der Belladonna an Säuren gebunden, am wenigsten mit fremden Beimischungen in der Wurzel enthalten. Alkohol und Wasser zieht das Atropinsalz aus, Ätzkalk zerlegt dasselbe und scheidet außer den organischen Säuren auch andere färbende extractive Theile und, bei Anwendung von Kraut, auch viel Chlorophyll und Fettsäuren aus, welche mit Kalkerde zum Theil eine in Alkohol unlösliche Verbindung bilden. Auf Ätherzusatz scheidet sich noch mehr färbende Substanz aus, die in dem Kraut reichlicher enthalten ist (oder sich während dem Ausziehen und Verdampfen bildet). Schwefelsäure wird zugesetzt, weil freies Atropin, besonders in Verbindung mit Alkalien, in der Wärme leicht zersetzt wird, auch scheiden sich mit dem niederfallenden Gyps noch färbende Theile aus. Zusatz von wenig kohlensaurem Kali scheidet eine harzähnliche Substanz aus, welche der alkoholischen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern. Ein großer Überschuß einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist nöthig, um alles Atropin möglichst schnell auszuscheiden, da es, länger mit der Flüssigkeit in Berührung bleibend, wieder verschwindet. (Liebig in Geigers Handbuch.)

Digitized by Google

Die Eigenschaften des Atropins sind im 1. B. S. 670 beschrieben worden.

Schon vor längerer Zeit hatte Brandes ein flüchtiges Alkaloid in den Belladonnablättern angegeben, welches nun Liebekind (Archiv d. Pharm. XVIII. 78) dargestellt haben will. Man erhält nach ihm dasselbe, wenn 36 Pfund getrocknetes Belladonnakraut mit Wasser, welchem 12 Unzen Ätzkali zugesetzt sind, rasch destillirt werden. Das Destillat wird mit Chlorplatin versetzt, und der erhaltene weiße Niederschlag nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali gelinde sublimirt. Im Retorteuhals legt sich das Alkaloid, welches den Namen Belladonnin erhalten hat, an, während gasförmige Stoffe entweichen. — Das Belladonnin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen, und besitzt einen Geruch, der die größte Ähnlichkeit mit dem des Ammoniaks hat. Es löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung reagirt alkalisch. Es wirkt nicht sehr giftig. Berzelius glaubt jedoch (Jahresb. 20. S. 325), daß die ganze Untersuchung über dieses Alkaloid auf Irrthümer oder auf eine Mystifikation hinauslaufen dürfte.

Aurum. Gold. 1. B. S. 428. 2. B. S. 894.

Zusatz zu S. 428. Scheidung durch die Quart. Man schmilzt nach Thompson in einem kleinen Tiegel 6 Gran Gold, 15 Gran Silber, 8 bis 12 Gran Chlorsilber und 50 Gran decrepitirtes Kochsalz bis zur Verbindung des Goldes mit dem Silber zusammen. Die fremden Metalle, welche das Gold enthalten kann, reduziren Silber aus dem Chorsilber und werden dabei ausgezogen. Der Regulus wird herausgenommen, ausgeblattet und auf die gewöhnliche Weise durch die Quart geschieden.

Fällungsmittel. Schweflige Säure ist das empfindlichste Reagens für Gold, selbst die Eisenoxydulsalze übertreffend. Die Lösung darf aber keinen großen Überschuß von Salzsäure enthalten und auch nicht von Salmiak, die beide die Wirkung derselben verhindern. Die Salzsäure muß daher möglichst genau mit Kali oder Natrum gesättigt und dann die Lösung mit schwefliger Säure vermischt werden. Sie wird von einer geringen Spur Gold blau, und beim Kochen fällt metallisches Gold nieder. Die Reaktion der schwefligen Säure auf Gold findet jedoch ebenfalls nicht statt, wenn der Auflösung zuvor Blutlaugensalz beigefügt worden ist.

Fein zertheiltes Gold zum Arzneigebrauch wird auf die im 2. B. S. 894 angegebene Weise dargestellt. Legrand schreibt hierzu die Fällung der Goldauflösung mit Eisenvitriol vor (1. B. S. 429) und verfährt folgendermassen: Man löst 1 Th. saures Chlorgold in 15 Th. destillirten Wassers auf und filtrirt die Auflösung; ebenso werden 4 Th. Eisenvitriol in 16 Th. dest. Wassers aufgelöst und ebenfalls die Auflösung filtrirt. Es wird nun nach und nach ein Theil der letztern Auflösung der erstern zugegossen, wobei sich sogleich ein brauner Niederschlag bildet. Wenn der Niederschlag sich gehörig gesetzt hat, so dekantirt man und behandelt die dekantirte Flüssigkeit von neuem mit der Eisenvitriollösung. Man wiederholt diese Ope-

Digitized by Google

ration mehrmals mit neuen Quantitäten der Eisenvitriollösung, wenn die erste nicht hinreichend war, so lange, bis die Mutterlauge durch weitere Zumischungen des Reagens nicht mehr getrübt wird. Alle diese Niederschläge werden vereinigt und mit verdünnter Salpetersäure behandelt, sodann mit Wasser ausgewaschen und im Trockenofen getrocknet. Das erhaltene zertheilte Gold wird in der Reibschale zerrieben und zum Gebrauch aufbewahrt.

Auch das säuerliche und das neutrale sauerkleesaure Kali lassen sich mit Vortheil zum Niederschlagen des Goldes anwenden.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat führt insbesondere den Namen Aurum praecipitatum. Es ist ein sehr feines, bräunlich gelbes Pulver; durch Druck läßt sich ihm die Farbe und der Glanz des Goldes ertheilen. Erhitzt nimmt es eine matte Goldfarbe an. — Auch das Aurum limatum, gefeiltes Gold, ist in Arzneigebrauch gekommen; man erhält es, indem man alte holländische Ducaten oder Gold in Stangen, dessen Reinheit bekannt ist, mit einer sehr feinen Feile behandelt, und das gefeilte Gold sodann durch ein äußerst dichtes Gewebe hindurch siebt.

Das Gold ist an seiner Farbe und Unlöslichkeit in Säuren (fein zertheiltes Gold, wie es durch Eisenvitriol aus Chlorgold gefällt wird, löst sich jedoch in erhitzter Salzsäure) zu erkennen. Die Abwesenheit des Kupfers wird erkannt, wenn man es in einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure auflöst, wobei gewöhnlich etwas Chlorsilber zurückbleibt, die Auflösung eindampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, dann mit etwas reinem Wasser aufnimmt, und mit einem Zusatz von Oxalsäure erwärmt, wodurch alles Gold unter Entwicklung von kohlensaurem Gas metallisch in feinen gelben Lamellen abgeschieden wird; die vom Gold getrennte Flüssigkeit darf nun weder vor, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak irgend eine Trübung erleiden, gegenfalls sind fremde Metalle vorhanden.

Die Bereitung des Goldoxyds zum arzneilichen Gebrauch ist 1. B. S. 451 beschrieben worden. Es befindet sich im Hydratzustande, in welchem es eine gelblichbraune Farbe besitzt, während das reine wasserleere Oxyd dunkelviolett, fast schwarz erscheint. Magendie stellt letzteres auf folgende Weise dar. Man nimmt 1 Th. saures salzsaures Goldoxyd (salzsaures Chlorgold), thut dasselbe in eine Flasche von weißem Glas, gießt dann 6—7 Th. kochendes Wasser hinzu, um das Goldsalz aufzulösen und setzt nach und nach von einer Auflösung des krystallisirten Baryts so lange hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer ist, was man durch Lakmuspapier erkennt. Nun läßt man die Flüssigkeit einmal aufkochen, sodann erkalten und filtrirt sie. Den Niederschlag wäscht man mehrmals mit warmem Wasser, bringt dieses Abwaschwasser zusammen, raucht es fast bis zur Trockenheit ab, läßt es erkalten und löst die rückständige Salzmasse in Wasser. Man erhält auf diese Weise eine neue Menge Oxyd; scheint es zweckmäßig, so kann man das Abrauchen der Flüssigkeit noch einmal wiederholen. Letztere

Digitized by Google

enthält nur noch eine geringe Menge Gold, die gewöhnlich so unbedeutend ist, daß sie die Abscheidung auf bekannte Weise nicht verlohnt. Das auf dem Filtrum gebliebene Goldoxyd wird nun mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis dasselbe das salpetersaure Silber nicht mehr trübt, hierauf nimmt man noch eine oder zwei Waschungen mit durch Salpetersäure gesäuertem Wasser vor, um hierdurch die geringe Menge basisch kohlensauren Baryts aufzulösen, welche sich während der Operation gebildet und in dem Oxyd versteckt haben könnte. Man wiederholt hierauf diese Waschungen mit reinem Wasser noch so lange, bis man sich durch Eintropfen von etwas Schwefelsäure überzeugt hat, daß sie frei von Baryt sind. So gereinigt wird das Oxyd bei 48—56 getrocknet und, wie bekannt, aufbewahrt. Durch dieses Verfahren erhält man aus einer Quantität Chlorgold eben so viel Oxyd, als die erstere Gold enthielt. Dasselbe enthält jedoch stets etwas reduzirtes Gold eingemengt und löst sich nicht vollkommen in Salzsäure auf.

Goldpurpur. Zusatz zu 1. B. S. 435.

Capaun bereitet die Zinnsesquioxyd-Auflösung durch Versetzen einer Zinnoxydulauflösung mit einer verdünnten Auflösung von Eisenchlorid, und verwendet dieselbe, ohne das Eisen zu trennen, sofort zum Niederschlagen des Goldes. Zur Bereitung des Goldpurpurs gibt er folgende, sich auf die Fuchs'sche Darstellung gründende Vorschrift: Eine Lösung von Eisenchlorid, den Liq. ferri muriatici oxydati der preuß Pharmac., verdünne man mit 3 Theilen Wasser und setze derselben eine Zinnchlorürauflösung, die aus 1 Th. Zinnchlorür und 6 Th. destillirtem Wasser mittelst einiger Tropfen Salzsäure bereitet ist, so lange zu, bis die Mischung eine grünliche Farbe erhalten hat. Diese Mischung verdünne man noch mit 6 Th. dest. Wasser, sie so zur Anwendung bereit haltend. Wollte man die beiden Lösungen gleich mit der ganzen Menge Wasser verdünnen, so würde der Übergang der braunen Farbe in die grünliche nicht so genau wahrzunehmen seyn. Mittlerweile übergieße man die zur Verarbeitung bestimmte Menge Gold mit reiner Salzsäure, erhitze zum Sieden und setze nach und nach in kleinen Portionen reine Salpetersäure zu, bis alles Gold aufgelöst ist; ein Übermaß an Säure, besonders Salpetersäure, vermeidend. Diese Auflösung versetze man mit 360 Theilen des angewandten Goldes dest. Wasser und gieße unter Umrühren von der Eisen-Zinnauflösung zu, so lange ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag, eine schöne Purpurfarbe besitzend, die getrocknet mehr braun ausfällt, ist in Ammoniakflüssigkeit und Glasflüssen mit intensiver Purpurfarbe löslich (Journ. für prakt. Chem. XXII. S. 152).

Bolley (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. S. 244) bedient sich zur Darstellung einer Zinnsesquioxydauflösung des sogenannten Pinksalzes, ein aus gleichen Atomen Zinnchlorid und Chlorammonium bestehendes Salz, welches eine genau ermittelte unveränderliche Menge Zinnchlorid enthält, welche es gerade so geschickt zur Herstellung der zwischen Oxydul und Oxyd mitten inne liegenden Oxydationsstufe macht. 100 Th. Pinksalz

Digitized by Google

bedürfen 10,7 metallischen Zinns, um bei gleichbleibendem Chlorgehalt aus dem Chlorid das Chlorür-Chlorid darzustellen. Zur Bereitung des Goldpurpurs gibt Volley nun folgende Vorschrift: 1,34 Gr. Gold wird in Salpetersalzsäure bei sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses derselben aufgelöst, und die Lösung mit 480 Gr. Wasser verdünnt. Zu 10 Grm. trocknem Pinksalz sind 1,07 Gr. Zinnfeile erforderlich. Man wiegt 180 Gr. Wasser ab, bringt davon etwa 40 Gr. sogleich zum Zinn und Pinksalz, erhitzt, bis das Zinn gelöst ist, vermischt die Auflösung mit den noch übrigen 140 Gr. Wasser und setzt von derselben zu der gelinde erwärmten Goldauflösung allmählig so lange zu, bis keine Fällung mehr erfolgt. Der sich bald absetzende Niederschlag wird aufs Filter gebracht, ausgewaschen und bei 100° getrocknet; er beträgt von den angegebenen Materialien 4,92 Gr., ist dunkelbraun gefärbt und die abfiltrirte Flüssigkeit ist nur noch ganz blaßroth.

Zusatz zu 1. B. S. 439.

Das Gold wird häufig angewendet, Metalle und andere Gegenstände mit einer dünnen Goldbedeckung zu versehen, entweder um sie gegen die Oxydation zu schützen, oder ihnen das Ansehen des Goldes zu ertheilen. Man nennt dieses das Vergolden, und unterscheidet die chemische und mechanische Vergoldung. Die chemische Vergoldung zerfällt wieder in die heiße und in die kalte Vergoldung. Die heiße Vergoldung (Feuervergoldung) wird auf Metalle mit Hülfe des Goldamalgams (1. B. S. 838) bewirkt, das zu diesem Zweck aus 1 Th. verkleinertem Gold und 8 Th. Quecksilber bereitet worden ist. Die Oberfläche des zu vergoldenden Metalls ist sorgfältig zu reinigen, mit etwas Salpetersäure zu überstreichen, auch ist bei Kupfer-, Messing- und Tomback-Vergoldung, nicht bei Silber, noch nöthig, diese Metalle in eine sehr verdünnte Auflösung des Quecksilbers zu tauchen, damit sich etwas Quecksilber in Gestalt eines dünnen Häutchens auf die Oberfläche derselben niederschlage, und die Annahme des aufzutragenden Amalgams begünstige. Hierauf wird das Goldamalgam aufgetragen und gleichförmig vertheilt, und dann das Metall so lange erhitzt, bis das Quecksilber verflüchtigt worden ist und nur das Gold auf der Oberfläche haftend zurückgelassen hat. Soll die Vergoldung dicker ausfallen, so darf man nur das angegebene Verfahren noch ein- oder einigemal wiederholen; zuletzt wird das vergoldete Metall, um die Farbe desselben zu erhöhen, mit Glühwachs (einer Mischung aus Wachs, armenischem Bolus, Grünspan und Alaun) überstrichen, und bis dieses verbrannt ist, erhitzt; worauf man sie in Wasser ablöscht, mit heißem Weinsteinwasser bürstet und polirt.

Die kalte Vergoldung geschieht auf trockenem und auf nassem Wege. Beider Arten von Vergoldungen ist schon im 1. B. S. 551 und 552 gedacht worden. Silber wird vergoldet, indem man Alembrothsalz (1. B. S. 586) in Salpetersäure auflöst, und dann mit dem auf diese Art entstandenen Königswasser eine Goldauflösung bereitet, und in diese, nachdem sie bis zur dicklichen Consistenz abgedampft worden ist, das zu vergoldende wohlgereinigte Silber eintaucht. Das Quecksilber dient hierbei dazu, daß es die Bil-

Digitized by Google

dung von Chlorſilber verhindert, welches der Vergoldung hinderlich ſeyn würde. Kupfer, Tomback, Meſſing ꝛc. werden vergoldet, wenn man neutrales Goldchlorid in deſt. Waſſer auflöſt, der Auflöſung ſo viel doppeltkohlenſaures Kali zuſetzt, daß ſie getrübt wird, ſie dann bis zum Kochen erhitzt und die zu vergoldenden Waaren in die noch kochende Flüſſigkeit völlig untertaucht. Nach kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem die Vergoldung dünner oder dicker werden ſoll, zieht man die Waare heraus und ſpült ſie mit reinem Waſſer ab. Eiſen und Stahl insbeſondere müſſen vorher mit einer Kupferhaut überzogen werden, welches geſchieht, wenn man ſie in eine wenig geſäuerte ſchwache Auflöſung von Kupfervitriol legt, dann in warmem Sand abtrocknet und nun erſt in die Goldauflöſung bringt. Die Vergoldung des Porzellans geſchieht dadurch, daß man gefälltes Gold, mit Terpentinöl angemacht, aufträgt, und dann unter der Muffel einbrennt und polirt. Die Vergoldung des Glaſes gelingt am beſten, wenn man Blattgold auf das erhitzte Glas legt, bis zur vollſtändigen Berührung andrückt und anreibt, und hierauf in größerer Hitze einbrennt.

Die mechaniſche Vergoldung endlich geſchieht, wenn man die zu vergoldenden Gegenſtände durch ein Klebmittel mit Goldblättchen überzieht; geſchieht ſie mit Firniß, ſo heißt ſie die Firnißvergoldung, matte Vergoldung, geſchieht ſie mittelſt Leim, ſo nennt man ſie die Leimvergoldung, Glanzvergoldung.

De la Rive (Annal. d. Chem. et de Phys. LXXIII. S. 398) hat eine Methode beſchrieben, auf naſſem Wege in einer neutralen Auflöſung von Goldchlorid zu vergolden mittelſt eines electriſchen Stroms, für den der Körper, welcher vergoldet werden ſoll, der negative Zuleiter iſt. (Man ſehe hierüber die angeführte Stelle und Berzelius Jahresbericht 22. B. S. 94).

Chlorgold und Chlorgold-Chlornatrium. ſ. 1. B. S. 550 und 551.

Blauſaures Gold, Cyangold. ſ. 2. B. S. 778.

Balſame. 2. B. 499. 993.

Balsamum copaivae. 2. B. S. 502. Bigne (Journ. d. Pharm. 1842 S. 52) gibt an, daß unter gewiſſen Bedingungen ein unverfälſchter Balſam in Alkohol ſchwer- oder unauflöslich, ein ziemlich verfälſchter dagegen löslich ſeyn kann. Am beſten für die Nachweiſung fetter Öle ſcheint die Anwendung eines mit Ätzkali verſetzten Alkohols zu ſeyn, aus dem ſich der verſeifte Balſam, oben aufſchwimmend, abſondert.

Die Beimiſchung von Ricinusöl, die wohl gegenwärtig in Deutſchland ſelten vorkommen dürfte, ſoll man nach Guthnik (Pfälz. Jahrb. 1841 4. B. S. 179) erkennen, wenn man den Balſam mit ätheriſcher Ammoniakflüſſigkeit verſetzt, tüchtig umſchüttelt und ruhig abſetzen läßt. Bei ſehr dickem Balſam iſt es nöthig, die Miſchung warm zu ſtellen. War der Balſam rein, ſo wird ſich die Ammoniakflüſſigkeit klar abſcheiden, bei Gegen-

Digitized by Google

wart von Ricinusöl aber ein trübes Liniment bilden. Mit Ricinusöl verfälschter Balsam löst sich in starkem Alkohol vollständig auf. (Verglichen 2. B. S. 504).

Balsam. de Mecca. s. 2. B. S. 502.

Balsamum peruvianum. 2. B. S. 504. 994.

Nach Stolz und Werner trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. ersterer in 2 Flüssigkeiten, in ein gelbes oder gelbbraunes Öl (Perubalsamöl), welches auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, in Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere ist Fremys Cinnamein (2. B. S. 993), welches bei 300—305° zum Theil unverändert überdestillirt. Mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt oder mit trocknem Kalihydrat behandelt, entwickelt es Wasserstoffgas unter Bildung von zimmtsaurem Kali und einem andern neutralen Körper, dem Peruvin, ähnlich wie beim Verseifen der Fette, denen sich das Cinnamein überhaupt anschließt. Mit einer alkoholischen Kalilösung erstarrt das Cinnamein augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali (zimmtsaurem Kali). Nach Entfernung des Alkohols erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares, farbloses Öl, welches Cinnamyläther ist, und als letztes Produkt der Destillation Peruvin. Im Rückstand ist cinnamylsaures Kali. Vitriolöl verwandelt das Cinnamein in einen braunen harzähnlichen Körper. Das Cinnamein enthält öfters einen krystallinischen Körper, der sich absetzt, wenn man das Cinnamein mit schwachem Alkohol behandelt und dann auf mehrere Grade unter Null erkältet. Er hat den Namen Metacinnamein erhalten. Dasselbe verwandelt sich durch die Einwirkung der Luft in Zimmtsäure, welche ursprünglich in dem Balsam nicht enthalten ist, sondern sich erst mit der Zeit durch Oxydation des Metacinnameins erzeugt. Die Harze, welche sich im peruvianischen Balsam finden, möchten wohl ebensoviele Produkte der Wasseraufnahme des Cinnameins seyn.

Das Peruvin ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, leichter wie Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen. Nach Richter besteht das Perubalsamöl (Cinnamein) aus zwei verschiedenen Ölen, welche man durch Schütteln mit 2 Theilen 75procentigem Alkohol trennen kann. Das im Alkohol lösliche Öl nennt derselbe Myriospermin, das zurückbleibende unlösliche Myroxylin (s. 2. B. S. 994).

Balsam. de Tolu s. 2. B. S. 506.

Baregin. 2. B. S. 325.

Die organische Materie der Schwefelwässer hat kürzlich Fontan untersucht. Er nimmt an, daß in diesen Wässern eine Materie aufgelöst enthalten ist, während zwei andere vorkommen, die man auf ihrem Lauf oder

Digitized by Google

in den Bassins findet, und daß, wenn die eine derselben, die amorphe gelatinöse Substanz, als ein Absatz der in Auflösung befindlichen zu betrachten ist, die andere, in filamentösen Formen erscheinende, nicht denselben Ursprung habe. Für die gelatinöse Substanz behält Fontan den Namen Baregin bei, die filamentöse nennt er Sulfurair. Das Weitere über diesen Gegenstand findet sich im XXVI. B. des Archivs der Pharmacie.

Baryt. Zusatz zu 1. B. S. 448.

Schwefelbaryum. Aus den von Rose über die Zersetzung von Schwefelbaryum durch Wasser angestellten Versuchen (s. Poggendorffs Annal. LV. S. 415) ergibt sich, daß das Schwefelbaryum bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt darin auflöst. Wird es nach und nach mit Wasser behandelt, so löst dies zuerst eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbaryum, darauf Schwefelbaryum und Baryterde, und endlich reine Baryterde.

Das Schwefelbaryum erhält man, freilich nie völlig rein von Baryterdehydrat, wenn man das durch Glühen des Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelt, aus der Auflösung möglichst alles Baryterdehydrat und die krystallinischen Verbindungen desselben mit Schwefelbaryum ausscheidet, wozu ein Concentriren der Auflösung in einer Retorte nöthig ist, aus der Flüssigkeit, die von den ausgeschiedenen krystallinischen Substanzen abgesondert worden ist. Dieselbe enthält neben Sulphhydrür Schwefelbaryum, welches letztere erhalten wird, wenn man die Flüssigkeit noch ferner in einer Retorte abdampft. Beim Erkalten scheidet sich Schwefelbaryum aus, und das Sulphhydrür bleibt aufgelöst. Während des Abdampfens entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas. — Das erhaltene Schwefelbaryum ist, wenn es vollständig zwischen Löschpapier getrocknet worden ist, ein krystallinisches Pulver von vollständig weißer Farbe. Es wird nicht nur gelblich durchs Liegen an der Luft, sondern auch selbst, wenn es beim Ausschluß derselben aufbewahrt wird.

Das Schwefelbaryum zerfällt also durch Behandlung mit Wasser, die Bestandtheile desselben aufnehmend, in Schwefelwasserstoff und in Baryterde. Die Neigung indessen des Schwefelwasserstoffs, mit Schwefelbaryum ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, daß sich Baryterde als Hydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz aufgelöst bleibt, da der Unterschied in der Auflöslichkeit beider im Wasser groß ist. Das Baryterdehydrat scheidet sich theils rein ab, theils verbindet es sich mit Schwefelbaryum zu eigenthümlichen Verbindungen, die löslicher sind als das reine Baryterdehydrat, in welchen Doppelverbindungen indessen die Bestandtheile mit so wenig Verwandtschaft verbunden sind, daß durch Umkrystallisiren das schwerlösliche Baryterdesalzhydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbaryum von neuem durch Wasser auf die erwähnte Weise zersetzt wird. — Durch einmaliges Kochen mit Wasser scheint das Schwefelbaryum gewöhnlich in Sulph-

Digitized by Google

hydrür und in Verbindungen von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat zu zerfallen, welche letztere durch nochmalige Behandlung mit Wasser Baryterdehydrat-Krystalle geben, während das Schwefelbaryum zerlegt wird. — So wie einerseits das Baryterdehydrat sich mit Schwefelbaryum verbindet, nimmt auch das Baryumsulphhydrür Schwefelbaryum auf. Wenn aber die Auflösung dieser Verbindung abgedampft wird, so wird Schwefelbaryum frei, theils indem Schwefelwasserstoff mit den Wasserdämpfen gasförmig entweicht, theils indem durch Concentrirung und Erkaltung der Auflösung das Schwefelbaryum sich vom Sulphhydrür trennt, sich krystallinisch ausscheidet, und durch eine zu geringe Menge Wasser und durch die Gegenwart der Auflösung des Sulphhydrürs der Zersetzung entgeht, die es bei Anwesenheit desselben durch mehr Wasser erleiden würde.

Bassorin s. Artikel **Gummi**.

Benzin, Benzol s. 1. B. S. 45. 2. B. S. 767.

Benzon s. 2. B. S. 769.

Benzoyl. Formel: $C_{14}H_{10}O_2 = Bz$. (1. B. S. 44).

Mit dem Namen Benzoyl belegt man ein hypothetisches Radikal mehrerer Verbindungen, die ihren Ursprung aus dem Öl der bittern Mandeln haben oder damit im Zusammenhang stehen. Man kann es auch als das Radikal der Benzoesäure ansehen. Das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff und zum Chlor gab die Veranlassung zur Annahme dieses Radikals. Das flüchtige Bittermandelöl ist die Wasserstoffverbindung des Benzoyls $= C_{14}H_{10}O_2 + H_2$. Diese 2 At. Wasserstoff können durch Chlor und Sauerstoff herausgenommen werden, welche Chlorwasserstoff oder Wasser bilden, und an deren Stelle äquivalente Mengen von Chlor oder Sauerstoff treten, ohne daß dabei das Radikal selbst eine Veränderung erleidet. Das Chlor in der Chlorverbindung kann wiederum gegen andere Elemente, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, ausgetauscht werden, wo eine Reihe von Körpern entsteht, in denen sich das Benzoyl stets unverändert wieder findet.

Benzoylwasserstoff ist als **Ol. amygd. amar.** und **Benzoylsäure** als Benzoesäure im 2. B. S. 176 und 1. B. S. 39 aufgeführt worden.

Chlorbenzoyl. $BzCl_2$. Ist im 2. B. S. 180 beschrieben worden.

Brombenzoyl. $BzBr_2$. Wird wie Chlorbenzoyl dargestellt, bildet blättrige Krystalle, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen, durch Wasser aber, so wie durch Alkalien leicht in Benzoesäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt werden.

Jodbenzoyl BzI_2 erhält man durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Jodkalium; es bildet farblose, an der braun werdende Krystalle, und sich gegen Alkalien und Wasser gleich den voranstehenden Verbindungen verhaltend.

Schwefelbenzoyl. BzS_2. Man erhält es durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Schwefelblei. Es ist ein gelbes Öl, zu einer weichen krystallinischen Masse erstarrend, von eigenthümlich unangenehmem Geruch; ent-

Digitized by Google

zündlich, mit leuchtender Flamme verbrennend, und sich in Alkohol und Äther lösend. Durch kochendes Wasser wird es nicht verändert.

Cyanbenzoyl. Bz Cy 2. Ist im 1. B. S. 51 beschrieben worden. Ob es übrigens, wie Winkler angibt (1. B. S. 391), einen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, ist noch sehr in Zweifel zu stellen.

Benzamid. $Bz + N_2H_4$. Ist 2. B. S. 180 beschrieben worden. Es bildet sich auch, wenn Brom- oder Jodbenzoyl mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht werden. Die Erklärung über dessen Bildung ist am angeführten Ort gegeben worden. Zum benzoesauren Ammoniak steht es vollkommen in derselben Beziehung, wie das Oramid zum oxalsauren Ammoniak. Es ist benzoesaures Ammoniak minus den Elementen von 2 At. Wasser. Bei seiner Bildung zersetzt sich 1 At. Chlorbenzoyl ($C_{14}H_{10}O_2Cl_2$) mit 2 Äquivalenten Ammoniak ($= 2N_2N_6$) in der Art, daß alles Chlor mit der Hälfte des Stickstoffs und ½ des Wasserstoffs vom Ammoniak Chlorammonium bildet, während die andere Hälfte des Stickstoffs und ½ des Wasserstoffs zu $C_{14}H_{10}O_2$ (Benzoyl) treten und damit $C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_4$ oder Benzamid erzeugen. Die Darstellung des Benzamids geschieht auf die Weise, daß man vollkommen trocknes Ammoniakgas zu reinem Benzoylchlorid (Chlorbenzoyl) leitet, die entstandene weiße feste Masse (bestehend aus Salmiak und Benzamid) zu feinem Pulver zerreibt, den Salmiak durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt, den Rückstand in kochendem Wasser auflöst, wo nach dem Erkalten Benzamid krystallisirt. Auch aus Hippursäure (1. B. S. 44. 2. B. S. 697) $= C_{18}H_{16}N_2O_5$ erhält man das Benzamid, wenn man die Säure mit Bleisuperoxyd und Wasser kocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es bildet sich hippursaures Bleioxyd und Benzamid, welche gelöst bleiben. Man setzt der heißen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure zu, allen Überschuß derselben vermeidend, kocht von neuem unter Zusatz von Superoxyd, und wiederholt dies so oft, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen das Benzamid. Die Hippursäure enthält die Elemente von Fumarsäure oder Equisetsäure und Benzamid, die organische Säure zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd theilweise in Kohlensäure und Wasser, während das Benzamid frei wird.

Das Benzamid krystallisirt in geraden, rhombischen Prismen oder perlmuttergläuzenden Blättchen, ähnlich dem chlorsauren Kali. Eine concentrirte Lösung langsam erkaltend, erstarrt zu einer weichen, aus feinen Krystallen bestehenden Masse, die sich nach einiger Zeit in ziemlich große Blättchen verwandelt. Das Benzamid löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther, verflüchtigt sich in höherer Temperatur in brennbaren Dämpfen und läßt sich destilliren. Bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak mit Kalihydrat zusammengerieben entwickelnd, erfolgt bei der Siedhitze eine reichliche Entwicklung desselben, und es entsteht benzoesaures Kali. Mit einer starken Säure erhitzt, löst es sich auf, sich ebenfalls in Ammoniak und in Benzoesäure verwandelnd. Diese Umwandlung besteht darin, daß

Digitized by Google

unter dem Einfluß der Alkalien und Säuren, von 1 At. Benzamid, die Elemente von 1 At. Waſſer aſſimilirt werden, wodurch 1 At. Benzoeſäure und 1 Äquiv. Ammoniak gebildet wird.

Die 2. B. S. 697 erwähnte Hippurſäure, Harnbenzoeſäure ($C_{14}H_{14}O_2N_2 + C_4H_2O_3$) läßt ſich als eine Verbindung von Benzamid mit Fumarſäure anſehen, oder auch als eine Verbindung von Benzoylwaſſerſtoff mit Blauſäure und Ameiſenſäure.

Der Benzoylwaſſerſtoff verbindet ſich mit waſſerfreier Ameiſenſäure zu ameiſenſaurem Benzoylwaſſerſtoff, welcher von Winkler als Mandelſäure bezeichnet worden iſt. Sie iſt bereits im 2. B. S. 182 beſchrieben worden.

Benzoeſaurer Benzoylwaſſerſtoff, $C_{42}H_{36}O_8$ = (1 At. Benzoeſäurehydrat $C_{14}H_{12}O_4$ und 2 At. Benzoylwaſſerſtoff $C_{28}H_{24}O_4$), entſteht bei Berührung von feuchtem Chlorgas mit Bittermandelöl. Iſt ein blendend weißes kryſtalliniſches Pulver, oder kurze glänzende vierſeitige Prismen, löſt ſich nicht in Waſſer, wohl aber in Äther und Alkohol, wird durch Kalihydrat zerlegt.

Iſomere Verbindungen des Benzoyls.

Benzoin (Bittermandelölkampher) ſ. 2. B. S. 178. Empiriſche Formel: $C_{14}H_{12}O_2$. Entſteht nur bei Berührung von blauſäurehaltigem Bittermandelöl mit Alkalien und alkaliſchen Erden, nicht mit reinem Benzoylwaſſerſtoff. Eigenſchaften und Darſtellung ſ. am angeführten Ort.

Benzil. Empiriſche Formel: $C_{14}H_{10}O_2$. Leitet man über ſchmelzendes Benzoin Chlorgas ſo lange, als noch Salzſäure entweicht, ſo bildet ſich ein dem hypothetiſchen Radikal aller Benzoylverbindungen iſomerer Körper, das Benzil. Es iſt von Laurent entdeckt und irrigerweiſe für das iſolirte Benzoyl gehalten worden, welches S. 969 als ſolches beſchrieben wurde.

Kocht man Benzoin oder Benzil mit einer concentrirten Löſung von Ätzkali in Alkohol, ſo entſteht eine blaue Löſung, welche auf Zuſatz von Salzſäure anfangs eine harzartige Materie, ſpäter aber eine kryſtalliſirbare Säure, die Benzilſäure, abſcheidet. Die Kryſtalle ſind farblos, glänzend, entwickeln in der Hitze Benzoeſäure und einen veilchenblauen Dampf, und hinterlaſſen Kohle; in kaltem Waſſer ſchwerlöslich, leichtlöslich in heißem.

In die Reihe der Benzoyl-Verbindungen gehören noch das Amygdalin und die Amygdalinſäure, die beide bereits in den frühern Bänden dieſes Werkes beſchrieben worden ſind.

Berberin 1. B. S. 671.

Eigenthümlich iſt das Verhalten des Berberins zu mehreren Haloidſalzen. Wird zu einer warmen Löſung des Berberins in Waſſer eine Löſung von Brom- oder Jodkalium geſetzt, ſo entſteht ein voluminöſer hellgelber Niederſchlag. Cyankalium bewirkt einen rothgelben, und Cyaneiſenkalium einen gelbgrünen Niederſchlag, welcher ſich in Kali löſt und mit Eiſenoxydſalzen Berlinerblau hervorbringt. — Kemp (B. Rep. XXIII. S. 118) hat

Digitized by Google

kryſtalliſirbare Verbindungen des Berberins mit Schwefelſäure, Salpeterſ. ꝛc. dargeſtellt, blos durch Vermiſchen einer heißen Löſung von Berberin in Alkohol von 0,831 mit einigen Tropfen der ſehr verdünnten Säure. Die Verbindungen ſind neutral, bilden zuweilen deutliche Prismen, ſind bitter, faſt ſämmtlich goldgelb, nur die ſchwefelſaure orangegelb.

Betulin $C_{40}H_{66}O_3$. In der Rinde von Betula alb.

Ein den Harzen ſich anreihender Körper, der ſchon durch bloßes vorſichtiges Erhitzen der Birkenrinde über Kohlenfeuer als eine wollige Vegetation aus derſelben hervortritt, auch aus der Rinde durch Alkohol ausgezogen werden kann. Das Betulin kryſtalliſirt in kleinen Spießen und verbreitet beim Schmelzen den aromatiſchen Geruch der Birkenrinde. Es iſt ſchwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Waſſer, leichtlöslich in Äther, Terpentin- und Mandelöl.

Der Birkenſaft, welcher im Frühjahr durch Anbohren des Stammes ausfließt, iſt waſſerhell, ein wenig ſüßlich ſchmeckend und von ſchwach ſaurer Reaktion. Er enthält Schleimzucker, Gummi, Farbſtoff und mehrere Salze, nebſt einer ſtickſtoffhaltigen Subſtanz. Der Schleimzucker iſt urſprünglich wahrſcheinlich als kryſtalliſirbarer Zucker vorhanden, der durch den Einfluß der Säure des Saftes und des Abdampfens verwandelt worden iſt.

Bromium. 1. B. S. 454.

Zuſatz zu S. 454. 1. B. Darſtellung des Broms.

Löwig und Mohr haben ein vortheilhaftes Verfahren zur Darſtellung des Broms angegeben, darin beſtehend, daß man die Mutterlauge, welche nach Auskryſtalliſiren des Kochſalzes aus einer bromhaltigen Flüſſigkeit zurückbleibt, mit höchſt fein geriebenem Braunſtein und roher Salzſäure der Deſtillation unterwirft. Auf 4 Quart Mutterlauge nimmt man etwa 1 Unze Braunſtein und 3 bis 6 Unzen concentrirte Salzſäure. Die Deſtillation geſchieht am beſten in einem Kolben, welcher mit einem langen, möglichſt engen Kühlrohr von Glas verbunden iſt. Die Flüſſigkeit wird zum Sieden erhitzt, wobei ſich der Raum in dem Kolben bald mit rothen Dämpfen erfüllt, die ſich in dem wohl abgekühlten Rohr zu flüſſigem Brom condenſiren, das, einen dunkelrothen Streifen bildend, mit dem zugleich überdeſtillirenden Waſſer abfließt. Man fängt es in einem verſchließbaren, ſchmalen Gefäß auf und läßt am beſten, für die Aufbewahrung, einen Theil des überdeſtillirten Waſſers darüber ſtehen. Man unterbricht die Deſtillation, ſobald keine rothen Dämpfe mehr erſcheinen. Von Chlor und Salzſäure wird es durch wiederholtes Schütteln mit Waſſer befreit. Bei dieſer Arbeit iſt große Vorſicht nöthig, da die Bromdämpfe ſehr nachtheilig auf den menſchlichen Organismus einwirken.

Das Brom zerſetzt das Waſſer wie das Chlor, wenn man Waſſergas und Bromgas vermiſcht durch ein glühendes Rohr leitet. Es entſteht Bromwaſſerſtofffäure und Sauerſtoffgas. Wird dabei das Waſſergas im Überſchuß angewandt, ſo entſteht auch ein nach Knoblauch riechendes Gas.

Digitized by Google

Bromsäure und Bromwasserstoffsäure sind im 1. B. Artikel Brom und oben S. 25 und 41 beschrieben worden.

Bromstickstoff s. 2. B. S. 896.

Bromkalium. Darstellung s. 1. B. S. 458. Formel: KBr2.

Zusatz zu 1. B. S. 459.

Das Bromkalium wird durch wässerige Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, so wie durch Chlor zerlegt; beide erstere, so wie letzteres, scheiden Brom aus; Jod ist ohne Wirkung auf dasselbe.

Die geringste Beimischung von Chlorkalium entdeckt man nach Rose, wenn 1 Th. Bromkalium mit 1½ Th. saurem chromsaurem Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte destillirt und die Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit geleitet werden. Bleibt das Ammoniak farblos, so war es frei von Chlor, färbt es sich gelb, so enthielt das Bromkalium Chlorkalium.

Bromeisen. Ferrum bromatum, Brometum ferricum, Ferrum hydrobromicum oxydatum.

Es gibt mehrere Verbindungen von Eisen und Brom. Diejenige, welche dem Eisenoxydul entspricht, das Eisenbromür FeBr2 (Brometum ferrosum, Ferrum hydrobromicum oxydulatum), wird erhalten durch Digeriren von Brom, Wasser und metallischem Eisen in Überschuß. 74,25 Brom nehmen 25,75 Eisen auf. Die Auflösung ist schwach grünlich gefärbt, läßt sich mit Alkohol vermischen, und zeigt beim Verdunsten unter Luftzutritt ein ähnliches Verhalten wie die Auflösung des Eisenchlorürs (1. B. S. 555). Im wasserfreien Zustande ist es krystallinisch hellgelb, mit Wasser bildet es grünliche, zerfließliche Krystalle. — Eisenbromid Fe2Br6 (Brometum ferricum, Ferrum hydrobromicum oxydatum), dem Eisenoxyd entsprechend, wird erhalten, wenn zu der Auflösung des vorhergehenden noch ein halbmal so viel Brom zugesetzt wird, als bereits darin enthalten ist. Man erhält eine rothe Flüssigkeit, welche sich mit Alkohol vermischen läßt und beim Verdunsten eine ziegelrothe Salzmasse gibt. Das Eisenbromid zerfließt an der Luft und hat einen sehr styptischen Geschmack. Werden Bromdämpfe über erhitztes Eisen geleitet, so erhält man das wasserfreie Eisenbromid in dunkelrothen Krystallen sublimirt.

Quecksilberbromür und Quecksilberbromid s. 1. B. S. 459.

Verhalten des Broms zu Metalloxyden. Zusatz zu 1. B. S. 457.

Den Alkalien und alkalischen Erden entzieht das Brom, wenn dieselben in einer Atmosphäre von Bromdampf geglüht werden, den Sauerstoff und bildet ein Brommetall. Wirken aber diese Stoffe bei Gegenwart von Wasser auf einander ein, so bildet sich, nach Balard, bei der ersten Einwirkung, wenn das Oxyd noch im Überschuß vorhanden ist, eine bleichende Flüssigkeit, enthaltend unterbromigsaures Salz und Brommetall, während zuletzt, bei vollständiger Sättigung, das erstere in ein bromsaures Salz übergeht. Auf die eigentlichen Erden und Metalloxyde ist die Einwirkung des

Digitized by Google

Broms anders. Eine bromige oder unterbromige Säure konnte jedoch nicht isolirt dargestellt werden.

Über das Verhalten von Brom gegen Reagentien s. Simon in B. R. 15. B. S. 193.

Bromäther (schwerer Bromäther) entsteht, wenn man, nach Löwig, wasserfreien Äther mit Brom sättigt, die Auflösung längere Zeit stehen läßt und dann der Destillation unterwirft. Der Bromäther bleibt im Rückstand mit Bromwasserstoff und Bromal. Der Bromäther ist flüchtig von durchdringendem, angenehmem Geruch und süßem Geschmack. Er ist schwerer als Schwefelsäure.

Bromäthyl. Bromwasserstoffäther. Formel: $C_4H_{10}Br_2$. Wird durch Destillation von 40 Th. Alkohol mit 8 Th. Brom und 1 Th. Phosphor erhalten; es ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem Äthergeruch, löslich in Alkohol. Es bildet sich auch bei directer Einwirkung des Broms auf Alkohol und Äther, wiewohl es dann mit andern Produkten zugleich auftritt, von denen es nicht gut getrennt werden kann.

Bromal $C_4H_2O_2Br_6$ ist dem Chloral sehr ähnlich und seine Bildung ist auch der des Chlorals ganz analog.

Brom verbindet sich mit Cyan zu Bromcyan $C_2N_2Br_2$, eine äußerst giftige, Lakmus und Curcumäpapier entfärbende Flüssigkeit.

Brucin $C_{44}H_{50}N_4O$.

Darstellung und Eigenschaften s. 2. B. S. 623.

Das Brucin krystallisirt mit 9 At. Wasser. Zum Arzneigebrauch läßt es die französische Pharmak. auf folgende Weise darstellen: Man nimmt eine beliebige Menge grobgepulverte falsche Angusturarinde und behandelt sie dreimal nach einander mit Wasser, das durch Salzsäure gesäuert ist, dampft sodann die Flüssigkeiten ab, bis eine kleine versuchsweise genommene Quantität mit Ammoniak einen reichlichen Niederschlag gibt; nun schüttet man Kalkmilch hinzu, die in dem Verhältniß von einer Unze Kalk auf ein Pfund der verwendeten Rinde bereitet ist. Den erhaltenen Niederschlag wascht man mit etwas Wasser aus, und nachdem man ihn getrocknet hat, behandelt man ihn mit kochendem Alkohol; wird dieses Verfahren noch drei- bis 4mal wiederholt, so hat man das Brucin gehörig ausgezogen. Der Alkohol wird jetzt abgedampft und die zurückbleibende Masse mit Schwefelsäure, die zuvor mit 10 bis 15 Th. Wasser vermischt ist, verbunden. Das so erhaltene schwefelsaure Brucin wird wieder in Wasser aufgelöst und durch thierische Kohle entfärbt; nach der Krystallisation wird es wieder in 10 Th. kochenden Wassers aufgelöst und das Brucin durch Ammoniak präcipitirt.

Das netrale salpetersaure Brucin trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein; das saure Salz dagegen krystallisirt leicht. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz, mit Feuererscheinung verpuffend. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man vortheilhaft diese sauren Salze, indem das schwerlösliche Brucinsalz zuerst in harten Krystallen

Digitized by Google

anſchießt, die ſich leicht von den weichen, biegſamen Nadeln des Strychninſalzes unterſcheiden.

Das phosphorſaure Brucin mit Überſchuß an Säure bildet große tafelartige Kryſtalle, die an der Luft verwittern und leicht löslich ſind. Das oxalſaure Salz kryſtalliſirt in langen Nadeln, das eſſigſaure nicht. Das ſalzſaure Brucin (100 Th. trocknes Brucin nehmen 15,06 ſalzſaures Gas auf) gibt mit Platinchlorid eine gelbe pulverige Doppelverbindung, welche 16,16 Platin enthält.

Buxin.

Caffein. Formel des kryſtalliſirten: $C_8N_4H_{10}O$.

Findet ſich nicht allein in den Kaffeebohnen, ſondern auch in den verſchiedenen Theeſorten und in dem Guarana (Teig der Frucht der Paullinia sorbilis), daher es auch die Namen Thein, Guaranin führt.

Zuſatz zu 1. B. S. 461. Darſtellung des Caffeins. Aus den Kaffeebohnen erhält man es nach Liebig am einfachſten, wenn ſie mit Waſſer wiederholt ausgekocht werden. Der heiße Auszug wird mit Bleieſſig gefällt, ſo lange als ein grüngelber Niederſchlag entſteht. Derſelbe iſt eine Verbindung von Bleioxyd mit Kaffeegerbſäure, gefärbt durch Kaffeeextract. Die Flüſſigkeit, Caffein und färbendes Extract in Eſſigſäure gelöſt enthaltend, wird durch Bleioxyd neutraliſirt, von welchem man ſo lange hinzuſetzt, als es noch gefärbt wird. Die Flüſſigkeit wird von dem Niederſchlag abfiltrirt, durch Schwefelwaſſerſtoffgas oder durch verdünnte Schwefelſäure das in derſelben noch enthaltene Bleioxyd entfernt, und nun nach nochmaligem Filtriren zur Kryſtalliſation verdunſtet. Die anfangs gefärbten Kryſtalle laſſen ſich wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht reinigen, indem man ſie in kochendem Waſſer auflöſt und kryſtalliſiren läßt. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen noch mehr Kryſtalle. Aus dem Thee, wozu ſogenannter Theeſtaub brauchbar iſt, hat es Mulder auf die im 2. B. S. 897 beſchriebene Weiſe dargeſtellt. Da das Caffein mit überſchüſſiger Gerbſäure eine ſchwer lösliche Verbindung eingeht, ſo kann man das Caffein auch erhalten, wenn man das durch einige Tropfen kohlenſaures Natrum neutraliſirte Kaffeedekoct durch einen ſtarken Galläpfelabſud fällt, den ausgewaſchenen Niederſchlag durch trocknes Kalkhydrat zerſetzt, und alsdann das Caffein durch kochenden Alkohol auszieht. Bei Anwendung von Guarana verfährt man auf dieſelbe Weiſe. Stenhouſe (Annal. d. Chem. et Pharm. B. XXXXV. S. 360) wendet folgendes einfache und ergiebige Verfahren zur Darſtellung des Caffeins an: Eine Abkochung von Thee wird zuerſt mit einem geringen Überſchuß von eſſigſaurem Bleioxyd verſetzt, welches den Gerbſtoff und faſt den ganzen Gehalt an färbenden Materien niederſchlägt. Man filtrirt heiß und verdampft das Filtrat zur Trockne, wo man eine dunkelgelbe Maſſe erhält, die mit Sand innig gemengt und in Mohr's Apparat (ſ. S. 14) zur Sublimation von Benzoeſäure gebracht wird. Dieſen erhitzt man 10—12 Stunden lang mäßig in einem Sand- oder beſſer Metallbad, wo das Caffein in ſchönen weißen, waſſerfreien

Digitized by Google

Krystallen sublimirt; es lagert sich auf dem Papier ab, welches zu diesem Zweck den Topf bedeckt. Man hat hierbei nur zu beobachten, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt, da die Krystalle um so feiner und der Quantität nach reichlicher ausfallen, je langsamer die Operation geleitet wird. Hinsichtlich der Sublimation des Caffeins hat St. folgende Änderung mit Mohr's Sublimirapparat vorgenommen. Statt das Filtrirpapier unmittelbar über den Rand des eisernen Topfs zu kleben, befestigt er es an einen beweglichen zinnernen Ring, der genau außen an den Rand des Topfes anschließt und oben nach innen zu um ½ Zoll hervorsteht. Mit dem Papier bedeckt, gleicht der Apparat genau einem kleinen Sieb, und man kann den Ring nach Belieben wegnehmen, was den Vortheil gewährt, daß man die Masse umrühren und so das Ganze gleichmäßiger erhitzen kann. — Aus dem Kaffee läßt sich das Caffein, bei geringer Modifikation des obigen Verfahrens, ebenfalls leicht bereiten. Die Kaffeebohnen werden nicht geröstet, da hierdurch viel Caffein verflüchtigt wird, sondern nur getrocknet und gemahlen oder gepulvert und dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgekocht. Die filtrirte Abkochung wird zuerst mit Bleiessig gefällt, filtrirt und mit Bleioxydhydrat gekocht, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht, der ebenfalls abfiltrirt wird. Die klare Flüssigkeit wird nun zur Trockne verdampft und genau so sublimirt, wie das Theeextract.

Die wässerige Auflösung des Caffeins wird, außer durch Gerbsäure (Galläpfelaufguß), durch kein Reagens gefällt. Wird es eine kurze Zeit mit starker Salpetersäure gekocht, so verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, die nach dem gelinden Verdampfen zur Trockne beim Erwärmen mit einem Tropfen Ammoniak eine Purpurfarbe liefert, ähnlich der des Murexids (2. B. 1003). Die gelbe Flüssigkeit gibt nach dem Verjagen der Salpetersäure und Verdampfen zum Syrup einen in langen farblosen Nadeln krystallisirten Körper. Wird das Caffein aber lange mit viel Salpetersäure gekocht, so erstarrt die Auflösung beim Erkalten zu einer krystallinischen ungefärbten Masse, die viele große glänzende Krystalle enthält, die sich gegen Lakmuspapier neutral verhalten und mit Kali erhitzt kein Ammoniak entwickeln. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird das Caffein zersetzt, man beobachtet die Bildung von Ammoniak, cyansaurem und ameisensaurem Baryt. Ein Pfund Kaffeebohnen von Martinique lieferten 32 Gran Caffein, dagegen ein Pfund Kaffeebohnen von St. Domingo nur 16 Gran davon enthielten.

Ein heißer Aufguß von Thee enthält als Hauptbestandtheil flüchtiges Öl und gerbsaures Caffein, was beim Erkalten niederfällt; Gummi und Extractivstoff verbessern den Geschmack des Aufgusses, insofern sie den des Gerbstoffes minder hervorstechend machen. Der grüne Thee enthält mehr Gerbstoff wie der schwarze.

Die Samen der Paullinia, von welchen das Guaranin bereitet wird, enthalten ausser dem Mark, dem Gummi und Amylum, eine grünliche fette ölartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der

Digitized by Google

Kaffeeabsud) färbt und Guaranin. Das letztere ist in den Samen mit Gerbsäure verbunden, und diese Verbindung läßt sich, da sie im kalten Wasser unlöslich ist, aus beiden, aus Gerbsäure und Guaranin, direct darstellen.

Calcaria. Kalkerde. 1. B. S. 464.

Zusatz zu S. 467. Aqua calcis.

Man hat schon öfters beobachtet, daß zuweilen ein Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Kalkwasser statt findet; das erstere zeigt eine stärker alkalische Kraft. Man hat die Ursache hievon in der möglicher Weise anhängenden Holzasche gesucht, welche dem ersten Kalkwasser Kali mitzutheilen vermag. Kuhlmann fand indessen, daß auch der zwischen Steinkohlen, welche kaum eine kalihaltige Asche geben, und selbst im Tiegel gebrannte Kalk den erwähnten Unterschied zeigt, und daß die Ursache in einem Kali- oder Natrum-Gehalt des Kalksteins selbst liegt. Er stellte Versuche mit Kalksteinen von verschiedenen Gebirgsformationen an, mit festem Kalkstein, mit kohlehaltigem, so wie mit Kreide, und stets enthielt das Wasser, welches mit diesen in verschiedenen Gefäßen gebrannten Steinen in Berührung gebracht wurde, wechselnde Mengen von alkalischen Chlormetallen, von etwas schwefelsauren Salzen, und stets kaustisches Kali und Natrum.

Zusatz zu S. 470. Darstellung der metallischen Grundlage der Kalkerde, des Calciums. Man glüht wasserfreies Jodcalcium in einem Strom von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas, oder man erhitzt kohlens. Kalk mit Zucker oder weinsteins. Kalk allein bis zum Weißglühen. Im letzteren Fall entstehen Verbindungen von Calcium mit Kohlenstoff, welche, mit Essigsäure ausgewaschen und auf einem Porcellanscherben polirt, Graphitglanz annehmen. Das Kohlenstoffcalcium ist in Essig- und Salzsäure unlöslich, löst sich aber im Königswasser auf. Das reine Calcium oxydirt sich an der Luft sehr schnell.

Zusatz zu 1. B. S. 470. Schwefelcalcium.

Um den Gyps mittelst Kohle in Schwefelcalcium zu verwandeln, sind nach Anthon (Rep. 26. S. 124) auf 4 Th. wasserleeren Gyps 1 Th. Kohlenpulver das beste Verhältniß.

Da das Schwefelcalcium keine sonderliche Veränderung durch die atmosphärische Luft erleidet, so bietet es die Bequemlichkeit dar, daß es in größerer Menge in Vorrath erhalten werden kann.

Das Schwefelcalcium wird durch langes Kochen mit Wasser fast ganz in Sulphhydrür, das sich aufgelöst, und in Kalkerdehydrat, das meistentheils ungelöst zurückbleibt, zersetzt. Letzteres enthält indessen immer noch Schwefelcalcium. Wird die Auflösung des Sulphhydrür in einer Retorte durch Abdampfen concentrirt, so scheiden sich zuerst kleine Gypskrystalle aus (herrührend von dem unzersetzt gebliebenen Gyps), dann zuweilen auch schwefligsaurer Kalk, und beim weiteren Verdunsten erstarrt zuletzt beim Erkalten des Ganze zu einer aus goldgelben Krystallen bestehenden Masse. Während des Verdunstens entweicht mit den Wasserdämpfen eine sehr große

Digitized by Google

Menge Schwefelwasserstoffgas. Diese Krystalle entwickeln, mit Säuren übergossen, Schwefelwasserstoffgas und geben, in Salzsäure aufgelöst, eine von ausgeschiedenem Schwefel milchicht trübe Auflösung. Mit sehr vielem Wasser nach und nach behandelt, hinterlassen sie einen weißen Rückstand, der Kalkerde ist. Dieses Salz hat sich erzeugt, indem durchs Kochen der Auflösung Schwefelwasserstoff gasförmig entwichen ist, wodurch das Calciumsulphhydrür in Schwefelcalcium verwandelt wurde. Durchs Kochen ist ferner aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die sich nach und nach beim Kochen der Auflösung erzeugt hat, schwefelsaure Kalkerde gebildet worden, die sich vor Erzeugung der goldgelben Krystalle abgesetzt hat, während der Schwefel sich mit dem Schwefelcalcium zu einem höheren Schwefelcalcium verbunden hat, das mit der aufgelösten Kalkerde das erwähnte goldgelbe Salz bildete. Dasselbe hat die Formel $CaS5 + 5CaO + 20\,Aq.$ Es folgt hieraus, daß das Calciumsulphhydrür nur in Auflösungen, nicht in fester Form, existiren kann, was indessen auch schon früher Berzelius bemerkt hat.

Camphen ist die allgemeine Benennung für jedes ätherische Öl, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff in den Atomverhältnissen von $C5\,H8$ zusammengesetzt ist und sich direct mit Salzsäure entweder zu einer festen campherähnlichen oder zu einer flüchtigen Verbindung vereinigt. Camphen insbesondere heißt noch das Terpentinöl, weil es der Typus der hierher gehörigen Öle ist. — Dumas bezeichnet mit Camphen das Öl, welches durch Zersetzung aus dem festen, salzsauren Terpentinöl abgeschieden und von Planchet und Sell Dadyl genannt worden ist (2. B. S. 227). Laurent stellt unter dem Namen Camphen eine Verbindung von $C20\,H32$ als Radikal einer Reihe auf, deren Glieder das Caryophyllin, das Eugenin und das Nelkenöl sind. Zu den Camphenen werden bis jetzt die folgenden Öle gezählt: Das Terpentinöl, das Zitronenöl, das Pomeranzenöl, das Copaivabalsamöl, das Wachholderbeerenöl, das Cubebenöl und das Pfefferöl. Ihrer Zusammensetzung nach gehören hieher auch die indifferenten Öle des Nelkenöls und des Baldrianöls, obgleich Verbindungen derselben mit Salzsäure nicht dargestellt worden sind. Die Camphene sind ganz besonders ausgezeichnet dadurch, daß ein jedes der zu denselben gehörigen ätherischen Öle, in Folge einer erlittenen starken chemischen Einwirkung, in eine oder mehre isomere Modifikationen übergeführt werden kann. Die aus einem Camphen entstandenen isomeren Modifikationen sind unter sich verschieden, je nachdem sie das Produkt einer einfachen oder einer doppelten successiven Reaktion sind. — Die Camphene werden daher nach diesen verschiedenen Zuständen in drei verschiedenen Ordnungen betrachtet.

Die natürlichen ätherischen Öle bilden die Camphene der ersten Ordnung und werden vorzugsweise Camphene genannt. Die isomeren Modifikationen, welche durch einfache chemische Reaktion aus den Camphenen der ersten Ordnung entstehen, sind die Camphene der zweiten Ordnung und

Digitized by Google

erhalten die allgemeine Bezeichnung Campherene. In ihren einzelnen Benennungen sind sie durch die Endigung en ausgezeichnet. Camphene der dritten Ordnung sind endlich diejenigen isomerischen Modifikationen, welche entweder durch einfache Reaktion aus denen der zweiten Ordnung, oder durch doppelte Reaktion aus denen der ersten Ordnung entstanden sind. Ihre Namen erhalten die Endigung ilen und im Allgemeinen heißen sie Camphilene, z. B.:

Camphene.

der ersten Ordnung	der zweiten Ordnung	der dritten Ordnung
eigentliche Camphene	Campherene	Camphilene
Terpentinöl	Tereben	Terebilen
Citronenöl	Citren	Citrilen
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

s. Liebigs Handwörterbuch der Chemie 2. B. S. 36.

Camphora. 2. B. S. 228. 973.

Formel: $C_{10}H_{16}O$.

Es ist im 2. B. S. 233 erwähnt worden, daß Proust aus den Ölen mehrer Labiaten, obwohl in geringer Menge, Campher ausgeschieden hat; Dumas überzeugte sich, daß die aus Lavendelöl sich absetzende krystallinische Materie mit dem gewöhnlichen Campher identisch sei. Nach den Beobachtungen von Gerhardt und Cahour liefern das Baldrianöl, Wurmsamenöl und Rainfarrnöl, bei ihrer Behandlung mit Salpetersäure, Campher.

Zersetzungsprodukte des Camphors.

Camphorsäure. 2. B. S. 233.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{14}O_3 = \dot{C}a$.

Formel des Camphorsäurehydrats: $C_{10}H_{14}O_3 + Aq$.

Campholsäure. $C_{20}H_{34}O_5 + Aq$.

Werden Camphordämpfe über ein Gemeng von Kali und Kalkhydrat geleitet, so nimmt der Campher die Elemente von 2 At. Wasser aus dem Kalihydrat auf, sich in Campholsäure verwandelnd, ohne daß eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Diese Säure ist krystallisirbar, flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Campholen. $C_{18}H_{32}$. Ein durch Destillation von Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltenes farbloses Öl, welches bei 135° siedet, und aus der Campholsäure auf die Weise entstehend, daß sich von letzterer die Elemente von 2 At. Wasser und 2 At. Kohlenoxyd trennen.

Camphogen. Eine farblose Flüssigkeit, die man durch Destillation des Japan-Camphors mit wasserfreier Phosphorsäure erhält. Enthält die Elemente des Camphors minus 2 At. Wasser. Findet sich nach Gerhardt und Cahours fertig gebildet in dem ätherischen Öl des römischen Kümmels.

Camphron. s. 2. B. S. 232.

Digitized by Google

Caoutschuk. 2. B. S. 494.

$C_4 H_7$.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Caoutschuk gegen ätzendes Ammoniak. Das Verfahren, es mittelst desselben in emulsionartigen Zustand zu versetzen, besteht nach einem von Sumers in London darauf genommenen Patent darin, daß fein zerschnittenes Caoutschuk mit concentrirtem Ammoniak übergossen und 4 Monate lang in einem verschlossenen Gefäß damit digerirt wird. Der alsdann aufgelöste Theil wird abgegossen, das Ammoniak durch Verflüchtigung entfernt, worauf das Caoutschuk in emulsionartigem Zustand sich ausscheidet und zwar in so feiner Zertheilung, daß es ähnlich wie in dem frischen Saft des Caoutschuks eine Art Milch oder Rahm bildet und ganz auf gleiche Weise, wie jener, zu Überzügen und Instrumenten verwendbar seyn soll.

Cantharidin. s. 1. B. S. 632.

Capsicin. Scharfer Stoff des spanischen Pfeffers.

Ist im 2. B. S. 492 als scharfes Harz von Capsicum annuum aufgeführt worden. Das Capsicin, den fetten Ölen ähnlich, erhärtet, dem Luftzutritt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt, nach einiger Zeit, eine harzähnliche Beschaffenheit annehmend. Sein Geschmack, anfangs schwach balsamisch, veranlaßt jedoch später in der ganzen Mundhöhle ein unerträgliches, lange anhaltendes Brennen. Löst sich nur unbedeutend im Wasser, und nur dann, wenn es noch mit den andern Bestandtheilen des spanischen Pfeffers verbunden ist. Alkohol, Äther, Terpentinöl und Ätzkalilauge lösen es leicht auf, auch ist es etwas in Essig löslich. Wittig, der das Capsicin reiner dargestellt hat, beschreibt es als eine pulverige, krystallisirbare, in kaltem Wasser und Äther wenig lösliche, dagegen in heißem Wasser und Alkohol lösliche Substanz, die sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindet, die sich in Wasser auflösen und aus welchen durch Alkalien das Capsicin ausgefällt wird.

Carbo. Carbonium. Kohlenstoff. 1. B. S. 474. 2. B. S. 901.

Der reine Kohlenstoff kommt im Diamant und im Graphit vor, aber in diesen in einem ungleichen allotropischen Zustand, dem noch ein dritter hinzugefügt werden kann, in welchem sich der Kohlenstoff im Lampenruß und in der Holzkohle befindet. Diese drei ungleichen allotropischen Zustände bezeichnet Berzelius mit den Symbolen $C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$.

Der Diamant $C\alpha$ (1. B. S. 486) ist vielleicht durch hohe Temperatur geschmolzener und bei langsamem Erkalten krystallisirter Kohlenstoff; Göbel vermuthet, der Diamant sei aus kohlensaurem Kalk durch Erdmetalle bei hoher Temperatur reduzirt. Nach einer andern Ansicht ist der Diamant aus sich zersetzenden organischen Verbindungen ausgeschiedener Kohlenstoff. — Der Strich des Diamants ist nicht weiß, sondern grau, grauschwarz und schwarz. Er verbrennt leicht auf dem Platinblech mittelst von unten her gegen dasselbe gerichteter Löthrohrspiritusflamme vollständig.

Digitized by Google

Der Diamant wird zu Schmucksachen geschliffen; im ungeschliffenen Zustand wendet man ihn zum Schneiden von Glas an. Alle Spitzen des Diamants ritzen Glas mit Leichtigkeit, aber nur die Ecken der natürlichen Krystalle schneiden dasselbe, was dadurch geschieht, daß das Glas gerade unter dem Riß springt. Dies rührt nach Wollaston daher, daß die Ecken von drei zusammenstoßenden, gekrümmten Kanten gebildet werden. Die Ecken von einem geschliffenen Diamant mit geraden Kanten ritzen das Glas, ohne es zu sprengen; aber andere harte Steine, wie z. B. Topas, Rubin, schneiden, wenn man ihnen durch Schleifen die Krystallecken des rohen Diamants gegeben hat, ebenfalls Glas, aber sie nutzen sich leicht ab und werden stumpf, was nicht mit dem Diamant der Fall ist.

Der Graphit (die Modifikation des Kohlenstoffs C_β) s. 1. B. S. 484. 2. B. S. 901, wird auf künstlichem Wege erhalten. 1.) Aus einem mit Kohle stark übersättigten Roh- oder Gußeisen, aus dem er sich, ehe noch das geschmolzene Eisen bis zum Erstarren erkaltet ist, theils in großen, aber unregelmäßigen Blättern ausscheidet. 2.) Durch Erhitzung solcher Steinkohlen, die in der Hitze erweichen und halb schmelzen, zuletzt bis zum völligen Weißglühen, wobei die Luft einen sparsamen oder ganz gehinderten Zugang hat. Er bleibt dann in harten, porösen, metallisch glänzenden und mit den in der Steinkohle enthaltenen unverbrennlichen Einmengungen verunreinigten Massen zurück, die Coaks der Engländer (s. 1. B. S. 485). 3.) Durch Verkohlung anderer Körper, welche erweichen und halb schmelzen, ehe die übrigen Bestandtheile derselben durch Hitze verflüchtigt werden. Am schönsten und reinsten zuweilen bei der Bereitung des Leuchtgases, wobei Tropfen von brenzlichem dickem Öl zurück in das glühende Destillationsgefäß stets auf dieselbe Stelle fallen, wo sie verkohlt werden, und graue, metallisch glänzende Stalaktiten von Graphit in seiner reinsten Gestalt bilden. Auch jeder Lampenruß und jede Holzkohle geht in diese Modification des Kohlenstoffs über, wenn sie einer anhaltenden intensiven Weißglühhitze so ausgesetzt werden, daß sie dabei nicht verbrennen, ohne jedoch den stärkern Glanz zu erhalten.

Die Kohle (Modifikation des Kohlenstoffs C_γ), welche aus Stoffen, die schmelzen, erhalten wird, ist verschieden von der Kohle aus Holz, welches nicht schmilzt; aber dieser Unterschied ist kein chemischer, sondern nur ein mechanischer, und hängt davon ab, daß die Holzkohle die poröse Beschaffenheit und zum Theil die organische Struktur des Holzes behält. Eine reine Kohle erhält man auf die im 1. B. S. 475 angegebene Weise. Zum chemischen Gebrauch bereitet man sich dieselbe aus sogenanntem Lampenruß, der sich aus dem Rauch einer Öllampenflamme absetzt, welche in einer so eingerichteten Laterne brennt, daß der Luftzutritt kaum hinreicht, den Wasserstoff des Öls zu oxydiren, wobei sich der Kohlenstoff in Gestalt eines schwarzen Rauchs abscheidet, der in einem geeigneten Rauchfang aufgesammelt wird. Am reinsten erhält man diese Kohle, wenn man Terpentinöl oder Pechöl in der Lampe brennt. Der angesammelte Lampenruß,

Digitized by Google

noch unverkohlte Theile enthaltend, muß zur Zerstörung derselben in einen Tiegel eingedrückt und, mit einem Deckel bedeckt, längere Zeit im gelinden Rothglühen erhalten werden. Auch durch Umkrystallisirung aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alkohol gereinigten Zucker, den man in einem Porcellantiegel so lange erhitzt, bis nichts Flüchtiges mehr davon weggeht, läßt sich reiner Kohlenstoff C_7 erhalten. Am Dochte schlecht brennender Talglichter haben die bekannten Anhäufungen von kohlenstoffreicher Materie (Ruß), die gewöhnlich kugelige oder halbkugelige gestielte Formen bilden, einigemal deutliche Octaederform angenommen, daher das bekannte Sprüchwort „es brennt mir ein Brief zu".

Zusatz zu 1. B. S. 479. Die Eigenschaft der Kohle, aufgelöste Stoffe auszufällen, besteht darin, daß die Kohle eine Art chemischer Verwandtschaft auf nassem Wege zu gewissen aufgelösten, hauptsächlich zusammengesetzten Körpern ausübt, die sich auf der Oberfläche der Kohle befestigen, ohne in ihr Inneres einzudringen, ungefähr auf dieselbe Weise, wie sich in der Färbekunst die Farben auf der Oberfläche der Fäden der Zeuge befestigen, ohne die Faser, woraus die Fäden gesponnen sind, zu durchdringen. Die auf der Oberfläche gebildete Verbindung behält vollkommen ihren Zusammenhang mit dem Übrigen, so daß, wenn der damit verbundene Körper von anderen Reagentien aufgenommen wird, der Theil, welcher mit ihm vereinigt war, mit dem Übrigen ein Continuum zu bilden fortfährt. — Je feiner ein bestimmtes Gewicht Kohle vertheilt ist, eine um so größere Oberfläche befindet sich davon in dem Zustand, eine Verbindung eingehen zu können, und folglich ist sie um so wirksamer, je feiner man sie pulverisirt hat. Diese Eigenschaft besitzt aber weder der Diamant noch der Graphit, und sie mangelt selbst auch der Kohle, wenn sie aus Stoffen dargestellt wurde, die vor der Verkohlung schmelzen, und welche vor dem Schmelzen nicht sehr innig, entweder mit schmelzbaren, aber in Wasser nachher wieder löslichen, oder mit nicht schmelzbaren Körpern, welche während der Verkohlung das Zusammensintern der kleinsten Kohlentheilchen zu einer compakten Masse verhindern, vermischt worden waren. (s. 1. B. S. 476.)

Zusatz zu 1. B. S. 480. Die Versuche Grahams, nach welchen die Kohle selbst unorganische Stoffe aus ihren Auflösungen abscheidet, sind neuerdings von Heumann (Rep. XXX. S. 66) wiederholt worden. Derselbe fand jedoch, daß nicht der Kohlenstoff diese zersetzende Wirkung ausübt, sondern daß diese den in der Kohle enthaltenen unorganischen Salzen zukomme; in der rohen Knochenkohle vorzugsweise der kohlensauren Kalkerde, in der Pflanzenkohle dem kohlensauren Kali und in der gereinigten Knochenkohle einer gewissen Menge durch Salzsäure nur äußerst schwierig zu entfernenden phosphorsauren Kalkerde. Es ist demnach die Wirkung ein rein chemischer Akt; an die Stelle des aus seiner Verbindung tretenden schweren Metalloxyds tritt ein leichtes Metalloxyd.

Zusatz zu 1. B. S. 477.

Thierkohle. Stickstoffkohle. Diese Kohle, welche eine gewisse

Digitized by Google

Menge Stickstoff gebunden enthält, ist vielleicht als ein bis jetzt noch nicht trennbares Gemenge von einem Stickstoff-Kohlenstoff mit Kohle zu betrachten (Berzelius). Solche stickstoffhaltige Kohle liefert beim Glühen mit kohlensaurem Kali durch Wasser ausziehbares Cyankalium. Bei ihrem Verbrennen bildet sich auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit kohlensaures Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch. Gießt man Wasser auf solche Kohle, so lange sie noch heiß und fast glühend ist, so bildet sich das Ammoniak in großer Menge.

Carbo carnis. Fleischkohle.

Zusatz zu 1. B. S. 482. Nach Weise soll man Kalbfleisch sammt den Rippen (die Knochen sollen ½ des Ganzen betragen), in mäßig kleine Stücke zerschneiden, in einer Kaffeetrommel unter Umdrehen über gehörig starkem Feuer rösten; wenn sich die entzündliche Luft anfängt zu zeigen, was man an den um die Trommel spielenden Flämmchen erkennt, so soll das Brennen noch eine Viertelstunde lang fortgesetzt werden; setzt man es so lange fort, bis sich keine entzündliche Luft mehr zeigt, so wird das Präparat unwirksam und der Patient bekommt darnach einen Geruch aus dem Munde wie nach faulen Eiern. Die nach dieser Vorschrift bereitete Fleischkohle bleibt immer körnig, auch wenn man sie noch so fein reibt.

Zusatz zu 1. B. S. 488.

Zu den aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren gehören auch noch mehrere andere, nemlich die Honigsteinsäure, Krokonsäure, Rhodizinsäure und Mesoxalsäure.

Zusatz zu 1. B. S. 499.

Kohlenwasserstoffgas mit dem geringsten Kohlengehalt. Wasserstoff-Subcarburet.

Wird in reinem Zustande nach Persoz auf folgende Weise erhalten: Man vermischt 10½ Th. geschmolzenen Barythydrats sehr genau mit 10½ Th. wasserfreien essigsauren Natrums, erhitzt das Gemenge in einer Retorte, die mit einem Gas-Entwicklungs-Rohr versehen ist, und fängt das Gas über Wasser oder Quecksilber auf. Es ist aber nöthig, das angegebene Verhältniß von dem Salz und von dem Barythydrat genau zu befolgen, denn wenn das Salz in relativ größerer Menge vorhanden ist, so entstehen brenzliche Produkte, und wenn das Hydrat im Überschuß vorhanden ist, so erhält man ein mit Wasserstoffgas gemengtes Gas. Ist das Gas frei von brenzlichen Stoffen, so hat es keinen bestimmten Geruch.

Kohlenwasserstoffgas mit dem größern Kohlengehalt, Wasserstoff-Carburet, ist das unter dem Namen ölbildendes Gas S. 490 1. B. beschriebene Gas.

Wasserstoff-Bicarburet s. 1. B. S. 842.

Carotin. 2. B. S. 375.

Cedriret. Ein Produkt der trocknen Destillation des Theers s. 2. B. S. 283.

Cera. Wachs. s. 2. B. S. 155.

Digitized by Google

Chelidonin s. 2. B. S. 924.

Chinium. Chinin. 1. B. S. 493. 2. B. S. 903.

Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Calvert (s. B. Rep. 29. S. 336) macht darauf aufmerksam, daß bei Befolgung der gewöhnlich im Großen angewandten Methode, den salzsauren Chinaauszug durch Kalk zu fällen, große Verluste statt finden, weil das Chinin in einer Chlorcalciumlösung und in Kalkwasser auflöslich ist. Auch Ätzammoniak und Kalilauge wirken auflösend, so daß man sie ebenfalls nicht zum Fällen anwenden darf, indem sich ein Überschuß des Fällungsmittels im Großen schwer umgehen läßt. Chlorkalium löst dagegen das Chinin nicht auf, wenigstens nicht merklich. Anders ist aber der Erfolg bei Anwendung des Ätznatrums, denn dieses löst, selbst im Überschuß, keine Spur der beiden Alkaloiden auf, und das salz- und schwefelsaure Natrum nehmen kaum merkliche Spuren davon auf.

Das zweckmäßigste Verfahren zur Darstellung des Chinins und Cinchonins im Großen ist demnach dieses, daß man zwar ebenfalls die Rinde mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Auszug aber erst mit kohlensaurem Natrum beinahe neutralisirt und dann durch Ätznatrum in geringem Überschuß fällt.

Andere in Vorschlag gebrachte Darstellungsmethoden finden sich in Liebigs Handwörterbuch der Chemie 2. B. S. 157 beschrieben.

Sowohl das aus den Salzauflösungen gefällte Chinin, als auch das krystallisirte, sind ein Hydrat, bestehend aus 1 At. Chinin und 3 At. Wasser. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Auflösung von Ätzkali zersetzt es sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in eine neue organische Base (Chinoilin), das Kali nimmt dabei Kohlensäure auf. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen Chinin in der Kälte ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Mischung erst roth, dann schwarz.

Das reine Chinin gibt sich als solches an dem im 1. B. S. 498 angegebenen physischen und chemischen Gesammtverhalten zu erkennen; es muß sich in 3 bis 4 Th. Alkohol vollkommen auflösen und beim Vermischen der Auflösung mit gleichviel Wasser oder Äther darf solche keine Trübung erleiden, das Gegentheil verräth beigemengtes Cinchonin. Enthält es fremde organische Substanzen, so wird es von rectifizirtem Vitriolöl in der Kälte unter Färbung aufgelöst.

Chininsalze. 1. B. S. 499.

Im Sonnenlichte nehmen die Chininsalze oft nach und nach eine gelbe Farbe an; von der concentrirten Schwefelsäure werden sie wie das reine Chinin in der Kälte ohne alle Färbung aufgelöst. Eine Verunreinigung mit Cinchoninsalzen wird sich auf die im 1. B. S. 503 angegebene Weise erkennen lassen.

Chinium sulphuricum. 1. B. S. 509.

Dieses Salz läßt sich auch gewinnen, wenn man die alkoholische Auflösung des nach 1. B. S. 493 dargestellten Chinins, nachdem der Alkohol

Digitized by Google

größtentheils durch Destillation getrennt worden ist, geradezu mit Schwefelsäure neutralisirt und, wenn die Flüssigkeit gefärbt erscheint, etwas (etwa $\frac{1}{10}$ der angewandten China) gereinigte Thierkohle zusetzt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten der größte Theil des Salzes heraus; enthält die Flüssigkeit noch Alkohol, so entfernt man ihn durch freiwilliges Verdunsten. Man kann die Mutterlauge durch vorsichtiges Abgießen von den Krystallen trennen, kürzer wird sie durchs Auspressen entfernt, wobei aber das Salz die schöne lockere, zarte krystallinische Beschaffenheit verliert und ein mehr pulveriges Ansehen erhält. Es muß dann nochmals krystallisirt werden. Direct wird das schwefelsaure Chinin aus der Königschinarinde erhalten, wenn man dieselbe zuerst mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak behandelt, welches die färbenden Theile, Fett, Harz u. s. w. auflöst, und dann mit angesäuertem Wasser auskocht.

Das schwefelsaure Chinin ist an seinen physischen Eigenschaften und dem die schwefelsauren Salze und die Chininsalze im Allgemeinen charakterisirenden Verhalten zu erkennen. Gegen Schwefelsäure verhält es sich in der Kälte wie das reine Chinin, in der Hitze wird es aber davon rothgefärbt und verkohlt. Die Verunreinigung mit schwefels. Cinchonin wird, wie S. 503 angegeben worden ist, ermittelt. Nach Calvert wird schwefelsaures Chinin durch Chlorkalklösung zwar gefällt, der Niederschlag aber bei mehr zugesetzter Chlorkalkauflösung wieder aufgelöst, während der mit schwefels. Cinchoninsalz entstehende Niederschlag auch im größten Überschuß des Fällungsmittels unauflöslich ist. In einem Gemenge beider Salze entsteht ein Niederschlag, von dem bei Zusatz von viel Chlorkalk eine Quantität ungelöst bleibt, welche der vorhandenen Menge des Cinchoninsalzes entspricht. Die Lösungen der Salze müssen aber stets hinreichend verdünnt seyn, um eine gleichzeitige Fällung von Gyps zu verhindern. Der constante Cinchoninniederschlag erscheint noch bei 1500facher Verdünnung; bei $\frac{1}{2000}$ war eine permanente Trübung eben noch sichtbar. Nächst dem Chlorkalk ist auch das Kalkwasser ein empfindliches Reagens auf das schwefels. Cinchonin, es gibt, wie der Chorkalk, mit dem Chininsalz einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit dem Cinchoninsalz dagegen einen darin unlöslichen. Ammoniak und kohlens. Ammoniak verhalten sich ebenso, sind jedoch weniger scharf als Kalkwasser. — Neutrale Chlorcalciumlösung gibt zwar mit schwefels. Cinchonin einen Präcipitat, mit schwefels. Chinin dagegen gar keinen; auch Magnesiawasser trübt die schwefelsaure Chininlösung durchaus nicht. — Rothes Cyaneisenkalium fällt beide Basen schwarzgrün (Cinchonin etwas heller); beide Niederschläge lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels mit schwarzgrüner Farbe auf. Diese Lösung wird bei Chinin von Ammoniak nicht verändert; bei Cinchonin aber erzeugt Ammoniak, die Flüssigkeit größtentheils entfärbend, einen neuen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. — Beim freiwilligen Verdampfen der vermischten Auflösungen von schwefelsaurem Chinin und schwefelsaurem Eisenoxyd bilden sich farblose, regelmäßige Octaëder dieses Dop-

Digitized by Google

pelsalzes. Daſſelbe ſchmeckt ſtark bitter, ſchwärzt ſich beim Erhitzen und hinterläßt nach dem Glühen Eiſenoxyd (Annal. d. Chem. et Pharm. 42. S. 111).

Chinium nitricum. Salpeterſaures Chinin.

Dieſes Salz wird ganz auf dieſelbe Weiſe bereitet, wie das ſalzſaure, mit dem einzigen Unterſchied, daß man ſtatt des ſalzſauren Baryts ſalpeterſauren nimmt. Es bildet ſich zuerſt eine ölartige flüſſige Maſſe, die aber mit der Zeit feſt wird; im Hydratzuſtande kann das ſalpeterſaure Chinin auch kryſtalliſiren. Es iſt im Waſſer ſchwer-, im Alkohol aber leichtlöslich.

Chinium aceticum iſt oben bei Acid. acetic. S. 10 beſchrieben worden.

Chinium tannicum (ſ. 1. B. S. 508).

Dieſes Salz ſtellte Ronander ſchon früher auf die Weiſe dar, daß er mit ſchwach durch Schwefelſäure geſäuertem Waſſer ein Chinadekokt bereitete und dann ſo lange kohlenſaures Kali zuſetzte, als noch ein Niederſchlag ſich bildete, hierauf filtrirte und dann das Reſiduum mit kaltem Waſſer abwuſch und trocknete.

Chinium chinicum, chinaſaures Chinin, deſſen Bereitung im 1. B. S. 508 angegeben wurde, wird zum Arzneigebrauch am beſten durch Sättigung einer wäſſerigen Löſung der Chinaſäure mit reinem Chinin, Verdunſten der klaren Flüſſigkeit bei ſehr gelinder Wärme bis zur Syrupsconſiſtenz dargeſtellt. Es kryſtalliſirt in warzenförmigen Kruſten, die aus kleinen Nadeln zuſammengeſetzt ſind und weiß ausſehen; an der Luft werden ſie mit der Zeit trüb und faſt hornartig. Das Salz löſt ſich leicht im Waſſer und wäſſerigem Alkohol, ſchwerer in ſtarkem Alkohol. Die Auflöſung grünt Veilchenſaft.

Chinium citricum. Zitronenſaures Chinin.

Man löſt 1 Th. ſchwefelſaures Chinin in 40 Th. reinen kochenden Waſſers auf und gießt eine Löſung von ſaurem zitronenſaurem Natrum zu. Je mehr man zitronenſaures Natrum zuſetzt, deſto ſaurer reagirt die Flüſſigkeit, ein Zeichen, daß ſich zitronenſaures Chinin gebildet hat. Die Flüſſigkeit wird beinahe kochend filtrirt; beim Erkalten kryſtalliſirt das Salz heraus; man trennt die Kryſtalle von der Mutterlauge, wäſcht ſie mit deſt. Waſſer und preßt ſie aus. Man kann ſie bei gelinder Wärme zwiſchen Fließpapier trocknen. Aus der Mutterlauge erhält man beim Abdampfen noch mehr zitronenſaures Chinin.

Es kryſtalliſirt in weißen nadelförmigen Prismen, löſt ſich ſchwer im Waſſer. Das in Fabriken bereitete Salz kommt öfters mit ſchwefelſ. Chinin verfälſcht vor.

Chinoïdin. 1. B. 505. 2. B. S. 926.

Serturner glaubte in der rothen und gelben China ein drittes Alkaloid entdeckt zu haben, welches er mit dem Namen Chinoidin bezeichnete. Später hielt man es für ein Gemenge von Chinin, Cinchonin und Harz, allein das beträchtliche Sättigungsvermögen, das Serturner an ſeinem

Digitized by Google

Chinoidin bemerkt haben will, und welche Angabe von Koch bestätigt wurde, machen es wahrscheinlich, daß dasselbe ein neues Alkaloid enthalte, das aber noch nicht im reinen Zustand dargestellt worden ist.

Zur Darstellung des Chinoidins gibt Serturner folgende Vorschrift: 20 Pfund gepulverte gelbe China (Königschina?) rühre man mit Wasser zu dünnem Brei an, setze so viel Ätzkalilauge zu, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, koche ½ Stunde, presse nach dem Erkalten und wasche das Pulver mit kaltem Wasser; wiederhole diese Operation nochmals, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, koche die so behandelte Rinde mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, daß die Flüssigkeit sauer reagirt, kolire und presse schnell aus, und wiederhole diese Operation noch 2mal. Sämmtliche vereinigte Auszüge erwärme man und versetze sie so lange mit Kreide, als Brausen erfolgt, gebe noch etwa $\frac{1}{10}$ der verwendeten Kreide mehr hinzu, versetze sie mit aus Eisenvitriol mittelst Ätzkali frischgefälltem Eisenoxydul, etwa ½ Unze in Breiform auf 1 Pf. China, lasse ablagern und filtrire; versetze das Filtrat mit geschlagenem Eiweiß aus 30—40 Eiern, erhitze zum Sieden und filtrire nach dem Erkalten. Ist die Flüssigkeit nicht klar, so muß sie nochmals mit etwas Eiweiß aufgekocht werden. Dann fällt man die helle Flüssigkeit mit Ätzkali, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser wohl aus, löst ihn noch feucht in mit 5 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so daß diese nur wenig vorherrscht, filtrirt vom Gyps ab, neutralisirt mit Kreide, nach einigen Tagen krystallisirt schwefelsaures Chinin heraus, gießt hierauf die Mutterlauge ab, wäscht das Chininsalz einigemal mit wenig destillirtem Wasser, welches nur das leichtlösliche schwefelsaure Chinoidin auflöst, fällt die Lösung mit Ätzkali, trocknet den Niederschlag an der Luft (nicht in der Wärme), löst ihn in Alkohol auf, um färbende Theile u. s. w zu entfernen, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, versetzt sie mit einigen Pfunden destillirtem Wasser, zieht den Alkohol vollständig ab, filtrirt nach einiger Zeit kalt, verdünnt mit viel Wasser und fällt wieder mit Ätzkali.

Daß die Mutterlauge von der gelben China, woraus schwefelsaures Chinin herauskrystallisirt ist, zur Darstellung des Chinoidins benutzt werden kann, ist schon im 1. B. S. 505 erwähnt worden. Diese wird in den Fabriken blos verdampft und als sogenanntes Chinoidin in den Handel gebracht, besser und allein zulässig ist es aber, das Chinoidin daraus mittelst Alkalien zu fällen, und den Niederschlag so viel als möglich zu reinigen. Das Chinoidin muß die am oben angeführten Ort beschriebenen Eigenschaften besitzen. Das ziemlich hellbraune glänzende Ansehen, der starke und rein bittere Geschmack, die Luftbeständigkeit, vollkommenes Verbrennen ohne Rückstand beim Erhitzen, die Unlöslichkeit in kaltem Wasser, leichte und vollständige Auflöslichkeit im Alkohol und wässerigen Säuren, und die beträchtliche Sättigungscapacität zeugen für dessen Güte! Schwarzbraunes, klebriges Chinoidin, das theilweise im Wasser löslich ist, einen fremdartigen Geschmack besitzt und beim Verbrennen Asche hinterläßt, ist zu verwerfen.

Digitized by Google

Auch das schwefelsaure Chinoidin wird als Arzneimittel angewendet. Es wird durch Auflösung des Chinoidins in destillirtem Wasser unter Zusatz einer zur Auflösung hinreichenden Menge Schwefelsäure in gelinder Wärme und Eindicken der klaren Flüssigkeit zur Extractconsistenz bereiten.

Cinoïlin: Formel: $C_{38}H_{44}N_4$. Organische Salzbase, ein Zersetzungsprodukt des Chinins durch Ätzkali.

Man erhält es, indem man Chinin in einer Retorte mit 4 Th. Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt, wo mit den Wasserdämpfen ölartige, farblose oder schwach gelbliche Tropfen übergehen, welche das Wasser milchig trüben. Dabei entwickelt sich Wasserstoffgas, aber, wenn das Kali nicht ins Schmelzen kommt, kein Ammoniak. Wenn das Produkt braun ist, so rectifizirt man es durch rasche Destillation mit Wasser.

Das Chinoilin ist ölartig, schwerer als Wasser, sich darin in merklicher Menge lösend, leichter noch im Alkohol und Äther. Sein Geschmack ist sehr scharf und bitter, sein Geruch dem der Ignatiusbohnen ähnelnd, es scheint jedoch nicht giftig zu seyn. Es reagirt stark alkalisch, Metalloxyde aus ihren Auflösungen fällend und die Säuren vollständig neutralisirend; charakteristisch ist es, daß sich sein Geruch im Sättigungsmoment auf eigenthümliche Weise verändert, dem von frischen Kräutern gleich kommend; die trocknen Salze sind geruchlos. — Die Umwandlung des Chinins in Chinoilin geht auf Kosten eines Theils des Kohlenstoffs des erstern vor sich, der durch den Sauerstoff des Wassers des Kalihydrats verbrannt wird, daher die Entwicklung des Wasserstoffs, die gebildete Kohlensäure tritt an das Kali und die übrigen Elemente gehen als Chinoilin über.

Die Chinoilsalze sind ziemlich leicht im Wasser löslich und krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in strahligen, seidenglänzenden Fasern.

Chinovabitter. 1. B. S 510.

Nach den Beobachtungen des Entdeckers dieser Substanz, macht dieselbe auch einen Bestandtheil der ächten Chinarinden aus. Er fand ferner (Central. Bl. 1842 S. 635), daß das Chinovabitter eine wohl charakterisirte Säure ist, welche nicht nur mit den meisten Metalloxyden im Wasser unlösliche, amorphe Verbindungen erzeugt, sondern auch mit Ammoniak, Natrum und Kali völlig neutrale, im Wasser leicht lösliche, unkrystallisirbare Salze bildet. Alle diese Salze besitzen einen äußerst bittern Geschmack, schmelzen über der Alkohollampe erhitzt, und zersetzen sich unter Entwicklung eigenthümlich riechender, weißer Dämpfe. — Pelletier und Caventou haben ebenfalls in der Cortex chinae novae eine Säure aufgefunden, die in ihrem Verhalten den fetten Säuren nahe steht. — Schnedermann glaubt aus seinen Versuchen folgern zu können, daß die Chinovasäure der französischen Chemiker nichts Anders war, als Winkler's Chinovabitter (s. Annal. der Chem. und Pharm. 45. S. 277). Daß aber das Chinovabitter mit dem Smilacin (Salseparin) nicht identisch sei, hat Petersen (Annal. der Pharm. XVII. S. 164) durch eine neue Analyse bewiesen,

Digitized by Google

nach welcher das Chinovabitter die Elemente von 1 At. Waſſer weniger enthält als das Smilacin. Schnedermann ſtellte die Chinovaſäure (Chinovabitter) aus der Rinde der China nova durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen des filtrirten Auszugs durch Salzſäure dar. Zur weitern Reinigung wurde ſie wiederholt in Ammoniak gelöſt, nach Behandlung der Löſung mit thieriſcher Kohle durch Salzſäure ausgefällt, dann in Alkohol gelöſt und aus dieſer Löſung durch Zuſatz von Waſſer niedergeſchlagen und letzteres einigemal wiederholt, bis ſie vollkommen weiß erſchien. Ihre Zuſammenſetzung wird durch die Formel H20 + C38H58O9 ausgedrückt.

Chinoyl. Zerſetzungsprodukt der Chinaſäure.

ſ. oben S. 35 unter dem Artikel Acidum chinicum.

Eine Unterſuchung der Deſtillationsprodukte der Chinaſäure von Wöhler (Annal. d. Chemie u. Pharmac. Märzheft 1843), die noch nicht beendigt iſt, hat zu folgenden Reſultaten geführt:

a.) das halb liquide, halb kryſtalliniſche Produkt von der Deſtillation der Chinaſäure beſteht in der Hauptſache: 1.) aus Benzoeſäure, 2.) aus einer der ſalicyligen Säure oder Carbolſäure ſehr ähnlichen liquiden, flüchtigen Säure, und 3.) aus einem neutralen kryſtalliſirbaren Körper.

b.) Dieſer letztere Körper kryſtalliſirt in farbloſen, ſechsſeitigen Prismen, iſt im Waſſer, Alkohol und Äther leicht auflöslich, und iſt merkwürdig durch ſein Verhalten zu oxydirenden Subſtanzen. Seine Löſung, mit aufgelöſtem Eiſenchlorid vermiſcht, färbt ſich ſogleich ſchwärzlich roth und erfüllt ſich nach wenigen Augenblicken mit den prachtvollſten grünen, metallglänzenden Kryſtallnadeln. Gleich dem Eiſenchlorid wirken auch Chlor, Salpeterſäure, ſalpeterſaures Silberoxyd (bei dieſem ſich Silber metalliſch ausſcheidend) und chromſaures Kali (welches grünes Chromoxyd fallen läßt).

c.) Der ſo gebildete grüne Körper, dem Murexid ſehr ähnlich, es aber noch an Glanz und Schönheit übertreffend, kommt in Glanz und Farbe dem metalliſchen Goldgrün der Cantharіden am nächſten. Er iſt in kaltem Waſſer unlöslich, löslich im Alkohol mit rother Farbe, aus dieſer Löſung beim Verdunſten wieder in grünen Prismen kryſtalliſirend.

d.) Beim gelinden Erwärmen für ſich oder mit Waſſer zerlegt ſich dieſer grüne Körper in eine farbloſe, kryſtalliniſche, im Waſſer lösliche Subſtanz und in Chinoyl, welches ſich ſublimirt.

e.) Übergießt man den grünen Körper mit ſchwefliger Säure, ſo löſt er ſich allmählig zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, aus welcher man beim Concentriren der Flüſſigkeit wieder die farbloſen ſechsſeitigen Prismen b erhält. Eben ſo wirkt Zinnchlorür.

f.) Dieſe beiden Körper, den farbloſen b.) und den grünen c.) kann man unmittelbar aus dem Chinoyl hervorbringen, wenn man dieſes der Einwirkung reduzirender Materien, d. h. der Einwirkung von Waſſerſtoff, im Ausſcheidungszuſtande ausſetzt. Tropft man in eine geſättigte Löſung von Chinoyl ſchweflige Säure oder Zinnchlorür in richtiger Menge, ſo erfüllt ſie ſich nach wenigen Augenblicken mit den prachtvollſten grünen, me-

Digitized by Google

tallisch-glänzenden Prismen; auch ist dieß die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieses Körpers. Eben so bildet er sich, nur weniger rasch, wenn man in eine Chinoyl-Lösung Krystalle von Eisenvitriol legt, wenn man in eine mit Salzsäure schwach sauer gemachte Chinoyllösung Zink stellt oder den galvanischen Strom hindurch leitet. — g.) Mischt man die Chinoyllösung mit einem Überschuß von Zinnchlorür oder schwefliger Säure, so geht die Wirkung weiter und es bilden sich die farblosen sechsseitigen Prismen; die einfachste Bereitung dieses letztern Körpers ist, schweflige Säure in ein Gemenge von Wasser und Chinoyl zu leiten, bis sich letzteres ganz aufgelöst hat, und die Lösung zur Krystallisation abzudampfen. Die gebildete Schwefelsäure, in der Mutterlauge bleibend, hat keine Einwirkung auf die Krystalle. h.) Die merkwürdigste Bildungsweise der grünen Krystalle ist durch wechselseitige Einwirkung des farblosen Körpers b und des Chinoyls. Beide Lösungen, mit einander vermischt, vereinigen sich augenblicklich zu den grünen Krystallen. Ähnlich wirkt Alloxantin (s. 2. B. S. 1007), welches dabei in Alloran verwandelt wird.

i.) Schwefelwasserstoffgas, durch eine Chinoyllösung geleitet, färbt solche sogleich roth, es schlägt sich in großer Menge ein dunkler flockiger Körper nieder, der getrocknet eine dunkel olivengrüne, lockere Masse bildet, die einen schwachen mercaptanähnlichen Geruch besitzt. Dieser Körper ist mit tief gelbrother Farbe in Alkohol leicht löslich und bleibt beim Verdunsten als eine schwarzgrüne, glänzende, amorphe Masse zurück. Er ist eine organische Schwefelverbindung, über 19 PC. Schwefel enthaltend. k.) Die von diesem Körper abfiltrirte, farblose Flüssigkeit hinterläßt nach dem Verdunsten eine farblose, krystallisirende, aber leicht veränderliche zweite Schwefelverbindung, dadurch ausgezeichnet, daß aus ihrer Lösung in Wasser durch dieselben oxydirenden Einflüsse, wodurch aus dem Körper b die grünen Krystalle erzeugt werden, ein hellbrauner, fast wie Eisenoxydhydrat aussehender Körper gefällt wird, der eine dritte organische Schwefelverbindung ist. Er ist in Alkohol mit rothgelber Farbe löslich und scheint daraus krystallisiren zu können.

l.) Leitet man Tellurwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so wird es sogleich zersetzt, es fällt ein grauschwarzes Pulver, reines Tellur, nieder. Das Chinoyl aber ist in den farblosen krystallisirenden Körper b verwandelt.

m.) Das Chinoyl ist = $C_{15}H_{10}O_5$ (Woske)
Der grüne Körper C = $C_{15}H_{10}O_5 + 2H$
Der farblose Körper b ist = $C_{15}H_{10}O_5 + 4H$
Die olivengrüne Schwefelverbindung ist = $C_{15}H_{10}O_5 + 2H_2S$. (?)

Cinchonin s. 1. B. S. 492.

Die oben bei Darstellung des Chinins von Eivert gemachten Erfahrungen finden auch Anwendung auf die Bereitung des Cinchonins. Es ist nemlich ebenfalls vortheilhaft, die graue Chinarinde mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, den Auszug zuerst mit kohlensaurem Natrum beinahe zu

Digitized by Google

neutralisiren und dann durch Ätznatrum das Cinchonin zu fällen. — Stratingh kocht 1 Th. China mit 5 Th. Wasser, welches mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure und $\frac{5}{100}$ Salzsäure vermischt ist, aus, und fällt mit Kalk, wodurch der mit Alkohol zu behandelnde Niederschlag vermindert wird, weil der salzsaure Kalk in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Oder, man verfahre mit China, Schwefelsäure und Wasser wie 1. B. S. 492 angegeben, löse in dem klaren Auszug $\frac{1}{7}$ der angewendeten China Alaun, versetze denselben mit $\frac{1}{4}$ so viel, als China genommen wurde, einfach kohlensaurem Kali in seinem 5fachen Gewicht Wasser gelöst, oder setze überhaupt so lange Kalilösung zu, als ein Niederschlag entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird weiter wie oben behandelt. — Auch aus ausgekochter China läßt sich noch Cinchonin erhalten, wenn dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, mit warmem Wasser, dem $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt wurde, in der Realischen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure vermischtem Wasser digerirt wird. Den Auszug behandelt man auf die angegebene Art.

Auſser dem schwefelsauren Cinchonin (1. B. S. 504) wird auch das salzsaure Cinchonin als Arzneimittel angewendet. Man bereitet dasselbe durch Auflösen des reinen Cinchonins in erwärmter Salzsäure, dabei einen Überschuß der Säure vermeidend. Die Flüssigkeit wird dann zum Krystallisationspunkt verdunstet und die erhaltenen Krystalle getrocknet und aufbewahrt. Das salzsaure Cinchonin krystallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, seidenglänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Säulen, mit 3 bis 4 Flächen zugeschärft, oder in ästig auseinander laufenden weißen, glänzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Äther.

Chlor 1. B. S. 512. 2. B. S. 905.

Zur Darstellung des Chlorgases sind auf 1 Th. Braunstein ungefähr 4 Th. käufliche Salzsäure erforderlich. Den Braunstein zerreibt man zu Pulver, oder wenn man eine nicht rasche Entwicklung von Chlor beabsichtigt, so wendet man ihn in kleinen Stücken von der Größe eines Pfefferkorns an. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein oxydirt sich ihr Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs in dem Mangansuperoxyd (Braunstein) zu Wasser, und das Mangan tritt an die Stelle des Wasserstoffs mit dem Chlor in Verbindung. Diese neue Verbindung, aus 1 At. Mangan und 4 At. Chlor bestehend, löst sich in dem Wasser, demselben eine tief dunkelbraune, zuletzt in schwarz oder grünschwarz übergehende Farbe ertheilend. Da diese Verbindung wenig Bestand hat, so fängt, sobald das Wasser eine gewisse Quantität davon aufgenommen hat, das Chlor an, sich unter schwachem Aufbrausen davon zu entwickeln, indem die Hälfte von dem mit dem Mangan verbundenen Chlor weggeht, die andere Hälfte aber mit dem Metall in einer festern Verbindung zurückbleibt. Das Chlorgas entwickelt sich auf diese Weise lange Zeit, ohne daß die Temperatur erhöht zu werden braucht, später erwärmt man die Retorte gelinde, und wenn am Ende die

Digitized by Google

Flüssigkeit den Kochpunkt erreicht hat, so ist die Entwicklung als beendigt zu betrachten. Die Entstehung des Chlorgases, wenn man dasselbe aus einer Mischung von Kochsalz, Braunstein und Schwefels. auf die im 1. B. S. 513 angegebene Weise bereitet, ist daselbst erklärt worden, es läßt sich aber auch annehmen, daß die Schwefelsäure blos das Kochsalz in Salzsäure und schwefels. Natrum zerlegt, und daß diese Salzsäure dann auf die eben angeführte Weise auf den Braunstein einwirkt.

Zur Bearbeitung des wässerigen Chlors (Chlorwasser) zum pharmac. Gebrauch gibt Buchner (d. Repertor. d. Pharm. 31. B. S. 177) folgende zweckmäßige Vorschrift: Auf 12 Unzen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 4 Unzen Braunstein, wozu noch 4 Unzen Wasser kommen, um die Gasentwicklung möglichst langsam vor sich gehen zu lassen und ein Übergehen der Salzsäure zu verhindern, werden 112 Unzen (6 Pf. bayr. Civilgewicht) destillirtes Wasser genommen, und dafür gesorgt, daß das Chlorgas vom Boden auf langsam darin aufsteigt, und daß der Lichteinfluß möglichst beschränkt ist. Man erhält auf diese Weise ein vollkommen mit Chlor gesättigtes Wasser, da sich mehr Chlorgas entwickelt, als von der vorgeschriebenen Menge Wasser absorbirt werden kann. Dieser Überschuß an Chlorgas ist aber aus dem Grund nothwendig, weil auch bei aller Sorgfalt mehr oder weniger davon durch das Wasser hindurchgeht, ohne sogleich absorbirt zu werden. Nach Gay-Lussac ist die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser bei 9—10° am größten, dieß ist auch gerade die Temperatur, bei der sich das Chlorhydrat nicht mehr bildet oder wieder verschwindet. Das bei dieser Temperatur gesättigte Chlorwasser ist grünlich gelb, setzt bei Erkältung Chlorhydratkrystalle ab, giebt beim Schütteln mit Luft fast den ganzen Chlorgehalt aus und wird farblos, daher man sich bei Bereitung gesättigten Chlorwassers vor einem Schütteln der noch etwas Luft enthaltenden Gefäße hüten muß.

Was den Procent-Gehalt des Chlorwassers an Chlor anbelangt, so fand Detmar durch genaue Versuche, daß 1000 Grammen Wasser von 15° C. 2070 Kubikcentimeter, oder dem Gewicht nach 6,63 Grammen Chlorgas condensiren, um ein vollkommen gesättigtes Chlorwasser zu geben, so daß man annehmen kann, daß in einer Unze desselben nicht mehr als 3 Gran oder höchstens 3,18 Gr. Chlor enthalten seyn können, also in einer Drachme gar nur $\frac{3}{8}$ oder 0,375 Gran. Verwandelt sich eine Unze Chlorwasser in Salzsäure, so beträgt diese, welche bekanntlich nur 2,7 Proc. Wasserstoff enthält, auch nicht mehr als höchstens 3,08 bis 3,26 Gran. Das Chlor ist an das Wasser nur schwach gebunden, so daß bei jedem Übergießen aus einem Gefäße in ein anderes ein merklicher Chlorantheil verloren geht, wie schon der Geruch zu erkennen gibt. Detmar fand auch, daß das vollkommen gesättigte Chlorwasser, welches 0,663 Proc. Chlor aufgenommen hatte, nach dem Überfüllen von einem Gefäß ins andere nunmehr 0,5296 bis 0,5358 oder im Mittel 0,5327 PC. Chlor enthielt, so daß wir in einem gut

Digitized by Google

gesättigten officinellen Chlorwasser in der Unze statt 3, nur 2,5 oder gar kaum 2 Gran Chlor finden werden.

Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. Nach Herzog (Archiv der Pharm. XXXIII. S. 129) entzieht metallisches Quecksilber beim Schütteln mit Chlorwasser diesem das Chlor so vollständig, wobei sich nur Calomel ohne alle Spur von Sublimat bildet, daß man schon aus der sauren Reaktion der Flüssigkeit die Anwesenheit von Salzsäure erkennt. — Wackenroder bestätigt dieß. Für den Fall jedoch, wo Chlor und chlorige Säure in einer Flüssigkeit vorkommen, ist die Anwendung des Calomels dem metallischen Quecksilber vorzuziehen. Calomel nämlich nimmt beim Schütteln mit chloriger Säure, selbst nach Zusatz von Chlornatrium, dieser die bleichende Eigenschaft nicht, während metallisches Quecksilber unter Fällung eines Oxychlorürs auch der chlorigen Säure fast alles Chlor entzieht.

Ob übrigens das Chlor als solches sich mit dem Wasser verbindet, oder, nachdem es sich, wenigstens zum Theil, einerseits durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Wasser in Salzsäure, anderseits durch Aufnahme von Sauerstoff in unterchlorige Säure verwandelt hat, ist schwierig zu entscheiden. Wäre dieß der Fall, so müßte das Chlorwasser dann jedesmal einen Salzsäuregehalt zeigen. Auf jeden Fall zeigt die Flüssigkeit in Geruch und andern Beziehungen dieselben Verhältnisse, wie das Chlor für sich. (Gmelin in s. Handbuch der Chemie 1. B. S. 720).

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Zusatz zu 1. B. S. 518.

Unterchlorige Säure.

Die von Balard beschriebene unterchlorige Säure besteht aus gleichen Äquivalenten Chlor und Sauerstoff Cl_2O. Sie wird nach der S. 518 angegebenen Vorschrift erhalten. Gay-Lussac bemerkte dabei (s. B. Repert. 29. S. 198), daß das basische Chlorür nur bei Gegenwart von überschüssigem Quecksilberoxyd auftritt, und daß man, wenn man sich eines passenden Verhältnisses des letztern bedient, nichts als Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure erhält. Am besten verfährt man zu ihrer Darstellung auf folgende Weise: In eine Auflösung von Chlor, deren Gehalt bekannt ist, wird in kleinen Mengen fein zertheiltes und in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd getragen. Durch gelindes Schütteln löst sich dasselbe klar auf, ohne daß eine Gasentwicklung statt findet. Sobald das Oxyd in geringem Überschuß vorhanden ist, läßt man absetzen. Wird jetzt die Flüssigkeit mit dem Chlorometer geprüft, so zeigt sie genau dieselbe Stärke als die Chlorauflösung. Wird ein bestimmtes Maaß der quecksilberhaltigen Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, und das Destillat durch Verdünnung mit Wasser auf das vorige Volum zurückgebracht, so wird man es eben so stark als vor der Destillation finden. Während dieser Destillation setzt sich kein Quecksilberoxyd ab und der Rückstand ist reines Quecksilberchlorid. Hieraus geht hervor, daß die gebildete unterchlorige Säure in der Flüssigkeit frei vorhanden ist, daß sie genau die dem gebildeten Chlorid entsprechende Menge

Digitized by Google

Sauerstoff aufgenommen hat, und da die Bleichkraft der Flüssigkeit ungeachtet der Entziehung des Chlors ganz dieselbe geblieben ist, so ist es offenbar der mit dem Chlor vereinigte Sauerstoff, welcher den durch jene Entziehung herbeigeführten Verlust an Bleichkraft vollständig wieder ersetzt. Die in der Flüssigkeit im freien Zustand befindliche unterchlorige Säure muß das angewandte Chlor, mit Ausnahme des dem Chlorid angehörigen, und den vom Metall geschiedenen Sauerstoff enthalten. Wenn man also den Chlorgehalt der Flüssigkeit vor der Behandlung mit Queckſilberoxyd kennt und dann das in dem gebildeten Chlorid enthaltene Queckſilber bestimmt, so hat man alle Data zur Bestimmung der gebildeten Säure. G. L. fand auf diese Weiſe, daß das Chlor, in Berührung mit dem Queckſilberoxyd, ſich in 2 gleiche Theile theilt, von denen der eine an das Queckſilber, und der andere an den Sauerstoff des Oxyds tritt und unterchlorige Säure bildet. Aus dem oben Angeführten ist klar, daß das Bleichvermögen einer Löſung von unterchloriger Säure gerade zur Hälfte auf das Chlor, zur Hälfte auf den Sauerstoff kommt.

Viele Oxyde verbinden ſich gar nicht oder nur ſo locker mit der unterchlorigen Säure, daß ſie dieſelbe ſchon bei der Deſtillation wieder abgeben. Die unterchlorigſ. Salze zerſetzen ſich ſelbſt in der Kälte, wenn das Licht nicht abgehalten wird, bei 100° zerfallen ſie raſch unter Sauerſtoffentwicklung in Chlorüre und chlorſaure Salze. Sind unterchlorigſaure Salze mit Chlormetallen gemengt, ſo entwickelt vorſichtig zugeſetzte Schwefelſ. in der Menge, die dem unterchlorigſ. Salz entſpricht, nur chlorige Säure, nicht Chlor, dagegen wird bei Säureüberſchuß ſogleich Chlor lebhaft entwickelt, indem ſowohl das Chlor des Chlormetalls, als das der chlorigen Säure entweicht und ſchwefelſ. Oxyd zurückbleibt.

Zuſatz zu S. 599.

Bleichſalze. Martens hat, wie aus dem S. 600 Angeführten erhellt, die ältere Anſicht, daß in den Bleichſalzen das Chlor mit der Baſis verbunden ſei, wieder vertheidigt, dagegen Balard in dieſen Salzen eine eigene Säure, die unterchlorige Säure, annimmt. Gay-Luſſac hat ſich der letztern Anſicht zugewendet, nur mit der Abweichung, daß er, aus Mangel richtiger Analogien mit der unterſchwefligen und unterphosphorigen Säure, die Säure Balard's nicht unterchlorige, ſondern chlorige Säure nennt und ſie alſo an die Stelle der früher ſogenannten chlorigen Säure ſetzt. Buchner (am angef. Ort) ſtimmt jedoch dieſer Anſicht nicht bei, daher wir auch die frühere Benennung hier beibehalten haben.

Der Vorgang bei der Bildung der Bleichſalze iſt ganz wie bei Darſtellung der chlorigen Säure mit Queckſilberoxyd; nur daß die gebildete chlorige Säure nicht frei bleibt, ſondern ſich mit der Baſe verbindet; es entſteht dann ebenfalls gleichzeitig ein Chlormetall. Vergleichen wir das Verhalten der ſogenannten Bleiſalze mit dem der unterchlorigſ. Salze, ſo finden wir ganz daſſelbe Verhalten; Schwefelſäure verhält ſich dazu, wie zu einem Gemeng von unterchlorigſ. Salz und Chlormetall, und der Um-

Digitized by Google

stand, daß vorsichtiger Zusatz von Schwefels. in kleinen Mengen aus den Bleichsalzen chlorige Säure statt Chlor entwickelt, beweist schon, daß hier keine directe Verbindung des Chlors mit einem Oxyd vorhanden seyn kann.

Das Chlor bildet daher beim Eintritt in eine alkalische Auflösung, 2 verschiedene Produkte, ein sehr schwaches, welches sich durch Säuren zuerst zersetzt, und ein beständigeres, welches erst später zersetzt wird; und diese beiden Produkte können nur ein Chlorit und ein Chlormetall seyn. (S. das Verhalten der Bleichsalze 1. B. S. 596—601).

Bei der Darstellung der Bleichsalze darf die Temperatur nicht mehr, als durchaus nöthig ist, erhöht werden, weil diese einen beträchtlichen und zuweilen den gänzlichen Verlust des Präparats herbeiführt. Die Wirkung der Hitze auf die Auflösungen der unterchlorigs. Salze und Bleichsalze ist ganz gleich und endigt mit der Bildung chlors. Salze; aber stets entwickelt sich Sauerstoffgas.

Euchlorine. Chlororydul. 1. B. S. 518.

Läßt man Salzsäure auf chlorsaures Kali in einem Apparat wirken, dem eine Reihe Uförmiger Röhren vorgelegt sind, welche alle, und zwar die erste auf 0°, die folgenden auf — 18° erkältet worden, so condensirt sich in der ersten Salzsäure, in den beiden folgenden eine rothe, der Unterchlorsäure ähnliche Flüssigkeit, am Ende entweicht Chlorgas. Die rothe Flüssigkeit, sich ganz wie Unterchlorsäure verhaltend, kocht jedoch erst bei + 32° und detonirt erst bei + 70. Mit Kali zerfällt sie ebenfalls in chlorige Säure und Chlorsäure, aber das ganze Chlor verhielt sich zu dem der chlorigen Säure wie 3:1. Es ist also hier eine neue intermediäre Chlorverbindung vorhanden, welche bei ihrer Zersetzung durch Alkalien $2Cl_2O_5$ und Cl_2O_3 liefert; ihre Formel wäre demnach Cl_6O_{13}. Millon nennt diese Verbindung Acide chlorochlorique, Chlorchlorsäure.

Chlorige Säure Cl_2O_3.

Millon (Pharm. Centralbl. 1843. S. 73. 392) hat diese Säure im reinen Zustand dargestellt. Stadion schrieb bekanntlich dem durch Einwirkung der Schwefels. auf chlorsaures Kali entwickelten Gas die Zusammensetzung Cl_2O_3 zu. Der Grund davon liegt in der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Unterchlorsäure (zeitherige chlorige Säure). Schwefelsäure löst bei — 18° ihr 20faches Vol. unterchlors. Gas auf und erscheint gelb gefärbt; so wie man die Temperatur steigen läßt, wird die Flüssigkeit roth und bei + 10—15° läßt sie ein Gemeng von Chlor und Sauerstoff im Verhältniß 2:3 entweichen, zugleich entwickelt sich etwas Cl_2O_4 und ein Gas, welches in der That die wahre chlorige Säure Cl_2O_3 ist. Untersucht man die Schwefelsäure nach Aufhören der Gasentwicklung, so enthält sie Überchlorsäure. In Berührung mit Schwefelsäure zerfällt also Cl_2O_4 ganz oder zum Theil in Cl_2O_7 und $3Cl_2O_3$.

Die chlorige Säure wird nach Millon erhalten, wenn man ein Gemeng von 1 Th. Weinsäure und 4 Th. chlors. Kali in einen Ballon bringt, darauf ein Gemenge von 6 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser gießt, so

Digitized by Google

daß der 300—400 Cub. Cent. faſſende Ballon faſt bis an den Hals voll wird, hierauf den Hals des Ballons mit einem Chlorcalciumrohr verbindet, und an dieſes entweder Woulf'ſche Flaſchen zur Auflöſung des Gaſes in Waſſer, oder trockne Flaſchen anfügt. Die Reaktion beginnt ſchon bei 25° C. von ſelbſt, wird aber durch ganz gelinde Erwärmung beſchleunigt, ſelbſt zuletzt darf man nicht über 50° erhitzen. Die Reaktion iſt beendet, wenn ſich das Gemeng entfärbt. Das chlorigſaure Gas iſt aber mit Kohlenſäure gemengt. Frei von Kohlenſäure wird die chlorige Säure erhalten, wenn man 15 Th. arſenige Säure und 20 Th. chlorſaures Kali fein pulveriſirt, das Gemeng mit Waſſer zu einem Brei anrührt, und dieſen in einem Ballon mit 60 Th. Salpeterſäure und 20 Th. Waſſer unter den angegebenen Vorſichtsregeln erhitzt. Enthält die angewendete Salpeterſäure Spuren von Salzſäure oder Schwefelſäure, ſo muß man im Anfang den Ballon ſtark erhitzen, um das Stoßen zu mäßigen.

Das chlorigſaure Gas iſt grünlich-gelb, heftig zum Huſten reitzend, Lakmuspapier und ſchwefelſaure Indigauflöſung entfärbend, und ſich in ſtarker Kälte zu einer bei 50° ſich mit leichter Detonation zerſetzenden rothen Flüſſigkeit verdichtend. Es löſt ſich in Waſſer, daſſelbe in geringer Menge grün, in größerer intenſiv goldgelb färbend. Die Löſung ſchmeckt brennend und färbt die Haut gelb; ſie iſt ohne Wirkung auf die Salze der Alkalien und Erden. Mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arſen detonirt die gasförmige Säure, letztere wird auch vom Queckſilber abſorbirt. Die wäſſerige Säure bildet mit Kupfer, Zink und Blei Gemenge von Chlorüren und chlorſauren Salzen, mit Queckſilber Oxychlorüre. Sie wird im Lichte zerſetzt.

Mit den Oxyden verbindet ſich die chlorige Säure nur langſam und ſelbſt Alkalien ſtehen länger als 20 Minuten mit der Säure gemengt, ehe die Verbindung eintritt. Kalkhydrat abſorbirt die gasförmige Säure nicht einmal. Kali, Natrum und Baryt bilden rothe, ſaure, unkryſtalliſirbare Salze. Durch verdünnte Salpeterſäure läßt ſich aus dieſen Salzen die chlorige Säure als gelbes, ſtark riechendes Gas austreiben. Die entfärbende Kraft der chlorigen Säure wird durch die ſalzſaure Auflöſung der arſenigen Säure nicht aufgehoben (Unterſchied von Chlorgas), ſie gibt mit Alkalien kein chlorſaures Salz und kann durch einen Strom von Kohlenſäure gänzlich aus dem Waſſer verdrängt werden (Unterſchied von dem Chlororyd, Unterchlorſäure).

Unterchlorſäure, im 1. B. S. 519 als chlorige Säure, Chlororyd aufgeführt. Formel: Cl_2O_4.

Darſtellung ſ. 1. B. S. 519. Davy macht einen Teig von 2 Grammen gepulvertem chlorſauren Kali und von wenig Vitriolöl, bringt dieſen in eine Retorte, und erhitzt letztern allmählig im Waſſer, dem etwas Alkohol beigemiſcht iſt, damit die Erhitzung nicht bis zu 100 ſteige. — Gay-Luſſac nimmt zu dieſem Teig Vitriolöl, das mit ¼ Waſſer verdünnt iſt. Nach den verſchiedenen Verfahrungsarten werden dann auch verſchiedene Reſultate erhalten. Davy's Verfahren eignet ſich nur für ſehr kleine Mengen, bei

Digitized by Google

größern sind Explosionen nicht zu vermeiden. Nach dem Verfahren von Stadion (s. 1. B. S. 519) erhält man ausser Chlor und Sauerstoff mindestens zwei gasförmige Produkte. Gay-Lussac's Weise gibt zwar ein einfacheres Produkt, aber die Gase entweichen nur bei höherer Temperatur gut, was wieder leicht Explosion verursacht, auch erleidet das Hauptprodukt durch die Gegenwart von Chlor und Sauerstoff eine theilweise Zersetzung. — Millon gibt nun folgende Vorschrift zur Bereitung einer größern Menge von Unterchlorsäure: Decrepitirtes chlorsaures Kali wird feingepulvert und unter beständigem Umrühren in stark erkaltetes Vitriolöl so lange eingetragen, bis die Mischung eine dicke ölige Consistenz angenommen hat (15—20 Salz auf 100 Vitriolöl), die man hierauf mittelst eines Trichters in einen davon nur zu ⅓ gefüllt werdenden Ballon einträgt, ohne Hals und Pfropf zu befeuchten. Der Pfropf ist mit einer Gasleitungsröhre versehen. Man erhitzt den Ballon im Wasserbade durch eine einzige Kohle auf + 20°, später auf 30—40°; die sich entwickelnde Unterchlorsäure kann entweder wegen ihrer Schwere in leeren trocknen Flaschen gesammelt oder in mit Wasser gefüllten Woulf'schen Flaschen condensirt werden. Das Gas condensirt sich zur flüssigen Unterchlorsäure, wenn man es in einer kleinen, am Ende geschlossenen und stark erkälteten Glasröhre auffängt; den Apparat bedeckt man mit einem Tuch, damit bei einer Explosion das Umherschleudern von Gas verhütet wird.

Zu den 1. B. S. 519 angegebenen Eigenschaften der Unterchlorsäure ist noch hinzuzufügen, daß sie im condensirten Zustand nicht gelb, sondern roth, wie Schwefelchlorid, gefärbt ist; ihre Dämpfe sind dunkelgraugelb. Sie detonirt bei + 60—65°; gießt man bis auf 0 erkaltetes Wasser auf die flüssige Unterchlorsäure, so entsteht ein festes gelbes Hydrat; die wässerige Säure gefriert bei niederer Temperatur. — Nach Martens bildet die Unterchlorsäure mit den Basen eigenthümliche Salze; Millon dagegen fand, daß die Unterchlorsäure in Berührung mit Alkalien in Chlorsäure und chlorige Säure zerfällt, das gebildete Salz daher ein Gemeng von chlorsaurem und chlorigsaurem Alkali ist, eine Chlorverbindung aber nicht erzeugt wird.

Chlorsäure. Cl_2O_5. 1. B. S. 519.

Die Chlorsäure bildet sich, wenn wässeriges Chloroxyd (Unterchlorsäure) dem Lichte ausgesetzt wird, oder wenn man Chlor mit Wasser und einem fixen Alkali zusammenbringt. Es entsteht dabei (s. 1. B. S. 522) immer ein Gemisch von Chlormetall und unterchlorigsaurem Salz; letzteres zerfällt aber, besonders bei Einwirkung von Licht oder Wärme und bei Überschuß von Chlor, in Chlormetall und chlorsaures Salz. Die frühere Ansicht von Berthollet, daß bei größerer Verdünnung vorzugsweise Chloralkali (d. h. Chlormetall und unterchlorigsaures Salz) entstehe, bei größerer Concentration, wo das chlorsaure Salz krystallisire, vorzugsweise dieses, hat sich nicht bestätigt; denn auch bei großer Verdünnung entsteht nach Gay-Lussac unter Einwirkung von Wärme und überschüssigem Chlor chlorsaures Salz.

Digitized by Google

Kali chloricum. 1. B. S. 521. KO, ClO_5.

Man stellt das chlorsaure Kali gewöhnlich nach den im 1. B. S. 521—523 beschriebenen Methoden dar. Leitet man das Chlorgas in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali, so geht die Absorption des Gases rasch vor sich, bis die Hälfte des alkalischen Salzes zersetzt ist, der Rest aber, der in doppelt-kohlensaures Kali übergegangen ist, läßt sich viel schwieriger zersetzen. Man muß das Chlor im Überschuß anwenden und es erzeugt sich immer unterchlorigsaures Kali, welches der Auflösung die Fähigkeit ertheilt, Indig zu entfärben. Es ist ferner nothwendig, die Flüssigkeit lange im Kochen zu erhalten, um das Salz in Chlorkalium und in chlorsaures Kali umzuwandeln, was einen bedeutenden Verlust an Sauerstoff und folglich an chlorsaurem Salz herbeiführt. — Nimmt man dagegen ätzendes Alkali, so geht die Absorption des Chlors ohne Unterbrechung vor sich; die Flüssigkeit enthält aber, einmal gesättigt, viel unterchlorigsaures Kali und wird stark bleichend. Es ist ebenfalls ein längeres Kochen nothwendig und ein entsprechender Verlust an chlorsaurem Salz die Folge. — Graham (Annal. d. Chemie u. Pharm. 41. S. 306) befolgt folgendes Verfahren, welches diese Nachtheile nicht mit sich führt: Man unterwirft ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und einem Äquivalent trocknem Kalkhydrat der Einwirkung des Chlors. Dieses Pulver absorbirt das Chlor mit großer Energie; die Temperatur steigt über die des kochenden Wassers und es entweicht viel Wasserdampf. Ist die Sättigung vollendet, so wird das Gemisch schwach erhitzt, um vorhandene Spuren von gebildetem unterchlorigsaurem Salz zu zersetzen. Aller Kalk ist in kohlensaures Salz, das Kali aber in chlorsaures Kali und in Chlorkalium übergegangen. Die Auflösung der Salze ist neutral, ohne Beimengung von Kalk und nicht bleichend. Man krystallisirt das chlorsaure Kali nach dem gewöhnlichen Verfahren. Es ist nicht wahrscheinlich, daß bei diesem Verfahren das kohlensaure Kali durch den Kalk vor der Einwirkung des Chlors auf das Gemenge zersetzt wird; in dem Momente aber, wo dieses Gas anfängt einzuwirken, bemächtigt sich der Kalk der Kohlensäure, und die Zersetzung geht bis zu Ende gleichmäßig vor sich.

In dem Laboratorium zu Gießen wird folgendes vortheilhafte Verfahren befolgt: Man leitet das Chlorgas in eine Mischung von 1 Äquivalent Chlorkalium und 6 Äquivalenten Kalkhydrat, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist; aller Kalk wird hierbei in Chlorcalcium, alles Chlorkalium in chlorsaures Kali verwandelt, und letzteres durch Krystallisation geschieden.

Zusatz zu 1. B. S. 525.

Der Einwirkung der Salpeters. auf chlorsaures Kali ist schon oben und auch S. 50 gedacht worden. Die Auflösung des chlorsauren Kalis in Salpetersäure ist ein sehr energisches Oxydationsmittel; sie löst organische Substanzen ohne Schaumbildung auf, verwandelt Schwefel in Schwefelsäure, desgleichen Selen in selenige Säure. Diese Wirkung hängt offenbar von der

Digitized by Google

chlorigen Säure ab, indem eine stete Desorydation und Orydation der Salpeterſ. ſtatt findet. Zink bewirkt in dieſer Auflöſung bei + 18 nur langſam, bei + 24 heftige Entwicklung von chloriger Säure. Bei Eiſen tritt die Zerſetzung erſt bei 40° ein. Blei wird erſt in hoher Temperatur und Queckſilber, Silber und Wismuth gar nicht davon angegriffen.

Die wäſſerigen Löſungen der chlorigen Säure, Unterchlorſäure und Chlorchlorſäure gehen im direkten Sonnenlichtſchnell, im zerſtreuten Licht nur ſehr langſam, unter Entwicklung von etwas Chlor und Sauerſtoff, in Chlorſäure über. Bringt man dagegen die gasförmigen Säuren in vollkommen trocknen Flaſchen ans Sonnenlicht, ſo ſetzt ſich kryſtalliſirte Überchlorſäure an den Wänden ab und ein Gemenge von Chlor und Sauerſtoff bleibt zurück.

Eine neue Säure, die Chlorüberchlorſäure, bildet ſich aber, wenn man chlorige Säure in einer fortwährend kühl gehaltenen Flaſche dem zerſtreuten Licht ausſetzt. Sie iſt aus 6 At. Chlor und 17 At. Sauerſtoff zuſammengeſetzt. In der Hitze zerſetzt ſie ſich ohne Detonation, raucht an feuchter Luft ſehr ſtark und zerfällt in Berührung mit Kalilöſung in 2 At. Überchlorſäure = $2Cl_2O_7$ und in 1 At. chlorige Säure = Cl_2O_3. Mit fettigen Subſtanzen verbindet ſie ſich zu ſchwarzen detonirenden Verbindungen, die ſich ſchon erzeugen, wenn die Säure ſich in Flaſchen befindet, die mit fettigen Stöpſeln verſchloſſen ſind.

Natrum chloricum. 1. B. S. 525. NaO, Cl_2O_5.

Das chlorſaure Natrum, welches auch den Namen Natrum oxymuriaticum crystallisatum führt, wird am zweckmäßigſten durch Wechſelzerſetzung von chlorſaurem Kali und doppeltweinſteinſaurem Natrum bereitet. Man löſt 10 Theile Weinſteinſäure in doppelter Menge heißen Waſſers auf, ſetzt dazu ſo lange von einer ebenfalls heißen Auflöſung von kryſtalliſirtem kohlenſ. Natrum in gleich viel Waſſer, bis alle Säure neutraliſirt iſt (man wird ungefähr 18—19 Th. Natrum bedürfen), löſt nun in dieſer neutralen Flüſſigkeit noch 10 Th. Weinſteinſäure auf und vermiſcht endlich die ſo erhaltene Auflöſung von zweifach-weinſteinſaurem Natrum noch ſiedend heiß mit einer ebenfalls ſiedend heißen Auflöſung von 16 Th. chlorſaurem Kali in der dreifachen Waſſermenge. Man läßt erkalten, trennt die Flüſſigkeit von dem abgeſchiedenen Weinſtein, ſüßt dieſen mit etwas kaltem Waſſer aus, verdampft die Filtrate bis auf 32 Theile, vermiſcht hierauf die Lauge mit gleichviel ſtarkem Weingeiſt, läßt klären, filtrirt abermals und verdampft zur Kryſtalliſation. Man erhält etwas über 12 Th. kryſtalliſirtes chlorſaures Natrum.

Das chlorſaure Natrum zieht in feuchter Luft etwas Feuchtigkeit an. Die Auflöſung deſſelben verhält ſich gegen Reagenzpapiere indifferent, wirkt weder farb-, noch geruchzerſtörend und wird durch kein Reagens getrübt. Auf glühende Kohlen geworfen, ſprüht es Funken. Beim Übergießen mit reiner Salzſäure nimmt es eine gelbe Färbung an. Die gute Beſchaffenheit er-

Digitized by Google

gibt ſich aus der Auflöslichkeit in 4 Theilen Alkohol und der Indifferenz dieſer Auflöſung gegen Silberſalpeter.

Bleichſalze. 1. B. S. 596.

Es iſt bei Beſchreibung der unterchlorigen Säure (ſ. oben) dargethan worden, daß die ſogenannten Bleichſalze Gemenge von unterchlorigſauren Salzen und Chlormetallen ſind. Das im 1. B. S. 596 beſchriebene Chlorkali iſt eine Auflöſung von 1 At. unterchlorigſaurem Kali und 1 At. Chlorkalium. Man erhält daſſelbe im feſten Zuſtande, jedoch mit zweifach-kohlenſ. Kali gemengt, wenn man Chlorgas, entwickelt aus 10 Th. Kochſalz, 8 Braunſtein, 14 Vitriolöl und 10 Waſſer, zu 24 Th. gepulvertem trocknen kohlenſauren Kali, das mit 1 Th. Waſſer befeuchtet iſt, leitet.

Chlornatrum. Natrum chloratum. Liquor Labarraquii. 1. B. S. 596. Gemenge aus unterchlorigſaurem Natrum und Chlornatrium.

Wenn man nur ſo viel Chlorgas durch kohlenſaures Natrum leitet, daß kein Aufbrauſen erfolgt, ſo erhält man eine blaßgelbe Flüſſigkeit, ſchwach nach Chlor riechend, von beißend ſcharfem, ſalzigem, kaum alkaliſchem Geſchmack, Curcumäpapier erſt röthend, dann entfärbend. Sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bei raſchem Verdampfen bis zur Trockne über die Hälfte derſelben, bei langſamem Abdampfen weniger. Überſättigt man wäſſeriges kohlenſaures Natrum mit Chlorgas, ſo erhält man eine gelbe, ſtark bleichende Flüſſigkeit. Läßt man dieſe in einer dünnen Schicht an warmer Luft verdunſten, ſo bräunt der Rückſtand Curcumäpapier, ehe er es entfärbt, ein Beweis, daß, des überſchüſſigen Chlors ungeachtet, ein Theil kohlenſaures Natrum unzerſetzt geblieben iſt. Beim Kochen entwickelt die Flüſſigkeit Chlor, entfärbt ſich, und läßt beim Verdunſten Chlornatrium, chlorſaures Natrum und wenig kohlenſaures Natrum. Man erhält das Chlornatrum im feſten Zuſtande durch ein ähnliches Verfahren, wie oben bei Chlorkali angegeben iſt. Um das Chlornatrum zum Arzneigebrauch ſtets von gleichem Gehalt zu haben, iſt folgende Bereitungsart vorzuziehen: Man nehme trocknen Chlorkalk 100 Grammen (= ℥jjj ℥jj), kryſt. kohlenſaures Natrum 200 Grammen (= ℥Vjβ), Waſſer 4500 Grammen (= ℔XIIβ). Den Chlorkalk gibt man in eine ſteinerne oder porcellainene Reibſchale und löſt ihn in dem allmählig zugeſetzten Waſſer auf, die Auflöſung jederzeit abgießend, bevor man eine neue Portion Waſſers hinzufügt. Sämmtliche Auflöſung gießt man in eine luftdicht zu verſchließende Flaſche, ſie darin ſedimentiren laſſend. Nach einigen Stunden gießt man die Auflöſung vom Bodenſatz ab, und löſt darin das gröblich gepulverte kohlenſaure Natrum unter öfterm Umſchütteln auf. Hat ſich der gebildete kohlenſaure Kalk abgeſetzt, ſo filtrirt man die Solution, ſie hierauf in einer gut verſchloſſenen Flaſche aufbewahrend. — Die Auflöſung des Chlornatrums muß beim Hinzumiſchen von aufgelöſtem Bitterſalz klar bleiben, ein Niederſchlag würde einen Gehalt von einfach-kohlenſaurem Natrum, folglich eine unvollkommene Sättigung mit Chlorgas verrathen.

Digitized by Google

Chlorkalk. 1. B. S. 597.

Trockner ätzender und kohlensaurer Kalk absorbirt kein Chlorgas; Kalkhydrat und Kalkmilch nehmen es rasch auf und unter Wärmeentwicklung, und zwar beinah zu gleichen Atomen. Wird dem Kalkhydrat im Anfange das Chlorgas in zu reichlicher Menge zugeleitet, so erfolgt die Absorption so rasch, daß die Temperatur bedeutend steigt. Tritt eine Erhitzung ein, sie betrage nur 30° oder bis 119°, so absorbirt der Kalk zwar eben soviel Chlorgas, wie in der Kälte, aber er erhält nur ⅓ so viel Bleichkraft; es bewirkt demnach die höhere Temperatur von 30 bis 119° die Umwandlung von ⅔ des Chlorkalks in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk, und zwar ohne alle Sauerstoffgasentwicklung. Nach Dingler entwickelt sich jedoch, wenn Erhitzung bei der Absorption eintritt, Sauerstoffgas.

Bei der Darstellung des Chlorkalks im Großen löscht man den Kalk, indem man damit gefüllte Siebe in Wasser taucht und wieder herauszieht, wo er zerfällt; aber hier wird der Kalk unvollkommen gelöscht und behält zu wenig Wasser. Es ist daher besser, den Kalk mit viel Wasser zu Kalkbrei zu löschen und das übrige Wasser durch Erhitzen zu entfernen. Überschuß von Wasser erschwert die Absorption. Das Chlorgas muß im Anfang langsam zum Kalkhydrat treten, damit keine Erhitzung und Schwächung der Bleichkraft eintrete. Mengt man das feuchte Kalkhydrat mit $\frac{1}{10}$ Kochsalz, so wird die Absorption sehr befördert.

Völlig gesättigter Chlorkalk enthält in 100 Theilen 32,0 Chlor (als unterchlorige Säure) 16,4 Wasser und 51,6 Kalk. Bei der Behandlung mit 10 Th. Wasser bleibt die Hälfte als Kalkhydrat zurück. Der Chlorkalk des Handels enthält selten mehr als 15 PC. (unterchlorige Säure), öfter viel weniger bis 3 PC. herab.

Die Auflösung des Chlorkalks im Wasser stellt die Bleichflüssigkeit dar. Man erhält diese Auflösung auch, wenn man Chlorgas durch Kalkmilch nicht ganz bis zur Sättigung leitet und vom übrigen Kalk decantirt. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack; sie zeigt dieselbe bleichende Eigenschaft wie das Chlor, entwickelt beim Kochen reines Sauerstoffgas, verliert ihre Bleichkraft und enthält 1 At. chlorsauren Kalk auf 17 At. Chlorcalcium. Auch bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäßen entwickelt die Flüssigkeit, besonders im Lichte, allmählig Sauerstoffgas, bis eine nicht mehr bleichende Lösung von Chlorcalcium übrig ist.

Die Bleichkraft des Chlorkalks kann auf folgende Weise, und zwar mit mehr Sicherheit, als nach dem 1. B. S. 599 angegebenen Verfahren, bestimmt werden. Man übergießt eine genau gewogene Menge Chlorkalk mit etwas Wasser und fügt nun eine Auflösung von frisch bereitetem Einfach-Chloreisen im Überschuß hinzu; es wird hierbei kein Chlor entwickelt, sondern eine dem Chlorgehalt der unterchlorigen Säure entsprechende Menge Eisenoxyd gebildet. Jetzt setzt man Chlorwasserstoffsäure im Überschuß hinzu, thut ein gewogenes Stück Kupfer hinein und kocht so lange, bis die

Digitized by Google

dunkle Farbe der Flüssigkeit sich in die blaß gelblichgrüne verwandelt hat und sich nicht mehr verändert. Nun wird das Kupfer abgewaschen, getrocknet und gewogen, und nach dem Gewichtsverlust der Chlorgehalt berechnet, indem 64 Kupfer 35,4 Chlor anzeigen. In 1—2 Stunden ist ein solcher Versuch beendet, den man am besten in einer kleinen Retorte vornimmt, die mit aufrechtstehendem Hals im Sandbad erhitzt wird.

Verhalten des Chlors zu Metallen und Metalloxyden.

s. 1. B S. 527.

Diesem ist noch folgendes beizufügen: Mehrere Metalloxyde, mit Kohle gemengt und in einer Röhre zum Glühen erhitzt, zerfallen beim Hindurchleiten von Chlorgas in Chlormetall und Kohlenoxyd- oder kohlensaures Gas. Dieses Verfahren dient besonders zur Bereitung der Verbindungen des Chlors mit Erdmetallen. — Ein Chlormetall läßt sich durch einfache oder doppelte Affinität in ein anderes verwandeln. — Chlormetalle, welche nicht für sich in der Hitze zersetzbar sind, werden auch nicht zersetzt durch Weißglühen mit Kohle, da diese mit dem Chlor keine unorganische Verbindung bildet. Nur sofern sie ein wenig Wasserstoff zu enthalten pflegt, kann im Anfang des Glühens ein wenig Chlormetall in Metall und Salzsäure zersetzt werden. So wie jedoch zu diesem glühenden Gemeng Wasserdampf tritt, dessen Sauerstoff zur Kohle und dessen Wasserstoff zum Chlor beträchtliche Affinität hat, so erfolgt, namentlich bei Chlorsilber und Chlorquecksilber, Zersetzung in Kohlensäure oder Kohlenoxyd und in Salzsäure und Metall. Kein Chlormetall wird durch Erhitzen mit Schwefel zersetzt, aber Phosphor entzieht mehreren das Chlor. Die Chlormetalle, welche nicht durch Erhitzen für sich zersetzbar sind, werden auch nicht durch wasserfreie Säuren, z. B. Borarsäure, zersetzt, so wie jedoch zu dem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, erfolgt Zersetzung. Dämpfe der trocknen Schwefelsäure jedoch, über glühendes Kochsalz getrieben, zersetzen letzteres, weil solche ihren Sauerstoff loser gebunden enthält, als Borarsäure ꝛc.; es entwickelt sich Chlorgas und schweflige Säure und schwefels. Natrum wird gebildet.

Es ist noch nicht entschieden, ob die Chlormetalle sich als solche in Wasser auflösen oder beim Zutritt von Wasser in salzsaure Metalloxyde verwandelt werden. Nach Rose (Poggend. Annal. 55. S. 533) löst sich das Chlormetall als solches, wenn sein Metall mit Sauerstoff eine Basis zu erzeugen vermag (Alkalimetalle, Quecksilber u. s. w); dagegen als Salzsäure und Metalloxyd, wenn letzteres einen mehr sauren Charakter hat (Silicium, Titan, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth). Die Auflösung der erstern Chlormetalle erfolgt meistens unter Kälteerzeugung, die der letztern immer unter Wärmeentwicklung, und hierdurch lassen sich beide Klassen von Chlormetallen unterscheiden, einige Ausnahmen abgerechnet. Rose rechnet das Chlorcalcium zu den Chlormetallen, die sich nicht zersetzen, wiewohl es sich mit Wasser stark erhitzt, und erklärt diese Anomalie daraus, daß die ersten Antheile Wasser als Krystallwasser inniger gebunden werden (s. die Erinne-

Digitized by Google

rungen gegen dieſe Anſicht in Gmelins Handbuch der Chemie. 4. Aufl. S. 768).

Mehrere Chlormetalle ſind der Verbindung mit Ammoniak nach beſtimmten Verhältniſſen fähig.

Natrum muriaticum. NaCl2. 1. B. S. 529.

Reinigung des Kochſalzes. Zuſatz zu S. 530.

Fuchs gibt zur Reindarſtellung des Kochſalzes folgende Vorſchrift (Journal für praktiſche Chemie 9. S. 432): Man löſt das Salz in Kalkwaſſer oder, wenn es ſehr viel ſalzſaure Bittererde enthält, in ſehr dünner Kalkmilch unter fleißigem Umrühren auf, wobei die Bittererde vollkommen abgeſchieden wird, für welche ſich ein äquivalenter Theil Kalkerde mit Salzſäure verbindet. Die filtrirte Auflöſung wird, um die Schwefelſäure zu entfernen, mit ſalzſaurem Baryt ſo lange verſetzt, als ſich noch eine Trübung zeigt. Dann filtrirt man ſie wieder und präcipitirt mit kohlenſaurem Ammoniak, dem etwas Ätzammoniak beigegeben worden, den Kalk und überſchüſſig zugeſetzten Baryt. Hierauf läßt man ſie 24 Stunden ſtehen und prüft ſie zuletzt noch mit kleeſaurem Ammoniak. Entſteht durch dieſes Reagens in Zeit von 2 Stunden keine Trübung, ſo darf man überzeugt ſeyn, daß aller Kalk entfernt iſt. Die klare Flüſſigkeit wird nun zur Trockniß abgedampft, und, um den Salmiak zu verflüchtigen, das Salz gelinde ausgeglüht, welches nachher ganz reines und zugleich vollkommen waſſerfreies Kochſalz iſt. Wittſtein (B. Repert. 15. S. 361) verfährt eben ſo, nur wendet er zuletzt ſtatt des kohlenſauren Ammoniaks, welches die Kalkerde minder vollſtändig fällt, kohlenſaures Natrum an, filtrirt und neutraliſirt das überſchüſſige Natrum mit Salzſäure. Durch keine dieſer Methoden wird das etwa vorhandene Jodnatrium oder Bromnatrium beſeitigt, dagegen durch wiederholtes Kryſtalliſiren, wobei dieſe Salze in der Mutterlauge bleiben. Nach Joß (praktiſche Anleitung zur Unterſuchung der Biere) ſtellt man ein reines Kochſalz auf die Weiſe dar, daß man reine und durchſichtige Stücke des ſogenannten sal gemmae in deſtillirtem Waſſer kochend auflöſt, die Auflöſung filtrirt und in porcellanenen, mit Papier bedeckten Schalen an einer warmen Stelle ſtehen läßt, bis der größte Theil des Salzes herauskryſtalliſirt, und nur noch wenig Flüſſigkeit übrig iſt. Das Salz ſpühlt man einigemal mit kleinen Mengen kaltem deſtill. Waſſer ab, trocknet es, gegen Staub verwahrt, an einem warmen Ort, und hebt es fein gepulvert in einem Glasgefäß zum Gebrauch auf.

Auf eine leichtere Weiſe kann man ſich, wie Fuchs bemerkt, reines Kochſalz verſchaffen, wenn man eine geſättigte Auflöſung im Winter einer Kälte von 9—10° R. ausſetzt, wobei ſich eine Menge von tafelförmigen Kryſtallen abſetzt, welche waſſerhaltiges Kochſalz ſind. Bringt man dieſe auf einem Seihtuch in eine etwas höhere Temperatur, ſo zerfallen ſie in ein kryſtalliniſches Pulver, welches reines Kochſalz iſt und in geſättigte Koch-

Digitized by Google

salzauflösung, welche davon abfließt. Dieses Salzpulver ist scharf auszutrocknen und, wie angegeben, aufzubewahren.

Läßt man verdünnte Kochsalzlösung bei + 15 auf einer Glasplatte verdunsten, so beobachtet man mittelst des Mikroskops, daß sich zuerst große platte 6seitige Tafeln des gewässerten Kochsalzes erzeugen, in welchen sich bei weiterm Austrocknen kleine Würfel bilden, welche wachsen und allmählig sämmtliche Substanz der Tafeln in sich aufnehmen; bisweilen erfolgt diese Umgestaltung plötzlich.

1 Th. reines Kochsalz erfordert bei jeder Temperatur zwischen 0 und 109° 2,7 Th. Wasser zur Lösung. Ist das Kochsalz mit Chlorcalcium oder salzsaurer Bittererde verunreinigt, so wird aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung beim Erkalten ein Theil des Kochsalzes niedergeschlagen; schon die in der Kälte gesättigte Lösung dieser Chlormetalle fällt aus der kalt gesättigten Lösung des reinen Kochsalzes einen Theil desselben. In starker Kälte gefriert aus der Auflösung süßes Eis. Concentrirte Salzsäure fällt aus der gesättigten Auflösung Kochsalz. Das Kochsalz löst sich in verdünntem Alkohol etwas auf. — Durch Salpetersäure wird das Kochsalz vollständig zersetzt; auf 1 At. desselben sind 1 ½ At. Salpetersäure erforderlich. Dagegen verwandelt sich, wenn 1 At. salpetersaures Natrum mit 1—2 At. Salzsäure behandelt wird, nur die Hälfte des salpeters. Salzes in Kochsalz, und der Unterschied in der Menge des gebildeten Kochsalzes differirt je nach der größern oder geringern Menge der angewandten Salzsäure nur um sehr wenige Procente. (B. Rep. 31. S. 237).

Man nimmt jetzt ziemlich allgemein an, daß zur Zersetzung von 1 At. Kochsalz 1 At. Schwefelsäure nicht ausreiche. Geiger schreibt 1 ½ At. Schwefels. vor, und Wittstein behauptet, daß 2 At. derselben erforderlich sind. Trautwein bestätigt dieß, allein die wahre Ursache des Nichterfolgs durch 1 At. Schwefelsäure bestehe aber darin, daß es an Wasser fehle; denn setzt man zu dem Rückstand von der Destillation eines Atom Kochsalz und eines Atom Schwefelsäure Wasser bis zur vollständigen Lösung hinzu, erhitzt von neuem, und wiederholt dieß noch ein- oder zweimal, so läßt sich aus allem noch rückständigen, unzerlegten Kochsalz das Chlor als Salzsäure gewinnen. Auch Buchner hat, wie bereits oben S. 49 erwähnt wurde, die vollkommene Zerlegung des Kochsalzes mit 1 At. Schwefels. ausgeführt.

Schwefelsaure Kalk- und Strontianerde werden von der Kochsalzlösung aufgelöst, während die schwefelsaure Baryterde gar nicht aufgenommen wird.

Ammonium muriaticum. Salmiak. 1. B. S. 533.

Der Salmiak kann (s. S. 95) als chlorwasserstoffsaures Ammoniak oder auch als Chlorammonium angesehen werden.

Der Salmiak besitzt die Eigenschaft, die im Wasser unlöslichen Salze der alkalischen Erden aufzulösen. So verschwinden auf Zusatz von Salmiak die Niederschläge, welche durch ein lösliches Baryt- oder Kalksalz in den Lösungen der ephosphorsauren, borsauren, kohlensauren, arsenikfauren,

Digitized by Google

so wie auch der arsenigsauren und oxalsauren Alkalien hervorgebracht werden. Hievon macht nur der hyposphorsaure und der oxalsaure Kalk, sowie auch der a und hyposphorsaure Baryt und einige andere eine Ausnahme.

Baryta muriatica. Chlorbaryum. 1. B. S. 539. 2. B. S. 996.

Baryterde, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbaryum, unter Abscheidung von Sauerstoffgas. In salzsaurem Gas erhitzt, verwandelt sie sich schnell unter Feuerentwicklung mit rothem Licht und Bildung von Wasser in geschmolzenes Chlorbaryum.

Calcaria muriatica. Chlorcalcium. 1. B. S. 544. 2. B. S. 907.

Kalkerde verhält sich gegen Chlorgas wie die Baryterde. In salzsaurem Gas erhitzt, absorbirt sie das Gas unter Wärmeentwicklung, wobei aber keine Lichtentwicklung zu bemerken ist. Wird gebrannter Kalk im Dunkeln mit wässeriger Salzsäure betröpfelt, so verbreitet er einen Lichtschein.

Beim Glühen an der Luft wird etwas Chlorcalcium zersetzt, so daß die Lösung alkalisch reagirt. Je länger man glüht, besonders unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser, desto mehr Kalk bleibt beim nachherigen Auflösen im Wasser zurück.

Aurum muriaticum. Goldchlorid. 1. B. S. 550. 2. B. 907.

Es sind 3 Verbindungen des Chlors mit dem Gold zu unterscheiden, nemlich das salzsaure Goldchlorid, das neutrale Goldchlorid und das Goldchlorür. Nur das erstere wird zu medizinischen Zwecken verwendet. Die Darstellung desselben geschieht nach der im 1. Bd. S. 550 gegebenen Vorschrift. In Betracht der großen Neigung des Goldsalzes zum Zerfließen ist es besser, es nur im flüssigen Zustande vorräthig zu halten als Liquor auri muriatic., indem man 5 Gran Goldchlorid in 1 Drachme dest. Wasser auflöst und die Auflösung an einem dunklen Ort aufbewahrt.

Ferrum muriaticum. Chloreisen. 1. B. S. 555.

a.) **Eisenchlorür. Ferrum muriaticum oxydulatum.** $FeCl_2$.

Wird im wasserfreien Zustande auf die im 1. B. S. 555 beschriebene Weise erhalten, oder auch, wenn man ein Gemenge aus 6 Th. Eisenpulver und 7 Th. Salmiak in einem Arzneiglas, welches man in einem Tiegel mit Sand umgibt, bis zum starken Glühen erhitzt. Es entweicht Ammoniakgas, Stickgas und Wasserstoffgas und es bleibt Eisenchlorür zurück. Das wasserfreie Salz bildet eine aus zarten, weißen, seidenglänzenden Blättchen bestehende Salzmasse, und besitzt die nämlichen Eigenschaften wie das wasserhaltige Eisenchlorür. Die Reinheit ergibt sich aus der mit nur geringer Trübung erfolgenden Auflösung im Wasser, aus dem Ausbleiben jeder dunkeln Trübung beim Vermischen der durch Zusatz von etwas Salzsäure klar gemachten Auflösung mit Schwefelwasserstoffsäure; — (eine weiße Trübung rührt von einem Gehalt an Eisenoxyd her, welches sich fast jedesmal darin vorfindet) und aus der vollständigen Fällung der mit etwas Königswasser gekochten Auflösung durch verdünnte Ätzlauge, so daß die abfiltrirte Flüssigkeit beim Hinzumischen von Schwefelwasserstoff keinerlei Veränderung erleidet — eine weiße Trübung verräth Zink.

Digitized by Google

b.) Eisenchlorid. Ferrum muriaticum oxydatum. 1. B. S. 558. 2. B. S. 942. Fe_2Cl_6.

Die von Landmann (1. B. S. 559) empfohlene Methode, das Eisenchlorid durch wechselseitige Zersetzung des schwefels. Eisenoxyds und Kochsalzes darzustellen, gelingt nur dann, wenn man der Mischung aus gleichen Theilen Kochsalz und schwefels. Eisenoxyd so viel Wasser zusetzt, daß eine feuchte Masse entsteht. Mit dieser füllt man mehr weite als hohe Arzneigläser bis zu ¾ an, umgibt diese auf einer Eisenplatte mit Sand bis zum Niveau der Füllung, verschließt sie mit einem lose aufgesetzten Kreidestöpsel, und erhitzt durch untergesetztes Feuer allmählig bis zum Glühen. Das Eisenchlorid sublimirt im obern Theil der Gläser in der S. 559 beschriebenen Form. Önicke (Pharm. Central-Bl. 1840 S. 447) erhielt aus einem Gemeng von krystallisirtem Eisenvitriol und Kochsalz beim Erhitzen in einer Retorte anfangs Wasser, nachher aber eine nicht unbeträchtliche Menge Eisenchlorid.

Die Darstellung des wasserhaltigen Eisenchlorids nach der Methode von Mohr (2. B. S. 942) hat das Unangenehme, daß die Auflösung des Blutsteins in Salzsäure ein lange anhaltendes Kochen erfordert.

Heß (J. f. prakt. Chemie XXV. S. 126) hat beobachtet, daß sich bei Auflösung von Eisenfeile in starker Salzsäure nach einiger Zeit Krystalle absetzen, die sich in Wasser unter starkem Knistern und Gasentwicklung auflösen. Das Gas wurde nicht untersucht.

Ammonium muriaticum martiatum. Eisensalmiak. 1. B. S. 564. 2. B. S. 943. Formel nach Rose $Fe_2Cl_6 + N_2H_6$.

Nach Winkler läßt sich auch durch Krystallisation ein Eisensalmiak von bestimmtem Eisengehalt darstellen (B. Repert. 17. S. 150). Man soll nur 1 Th. krystallisirtes Eisenchlorid und 10 Th. Salmiak in 20 Th. dest. Wasser auflösen, die Auflösung zum Kochen erhitzen, sie siedend heiß in ein warmes, mehr hohes als weites Gefäß filtriren und stehen lassen, so werde man stets sehr regelmäßige Krystalle eines Eisensalmiaks von ganz bestimmtem Eisenchloridgehalt (0,862 p. c.) erhalten.

Hydrargyrum muriaticum. Chlorquecksilber.

a.) Quecksilberchlorür, Calomel. 1. B. S. 567. 2. B. S. 910.

Martius hat zur Darstellung des Calomels auf nassem Wege die Präcipitation der salpeters. Quecksilberoxydullösung mit Salmiak, statt mit Kochsalz, vorgeschlagen (s. 1. B. S. 570). Der Berichterstatter über die Pharmacop. Saxonic. untersuchte das nach dieser Methode von Martius selbst verfertigte Präparat und fand, daß das damit digerirte dest. Wasser, welches nach mehrmaligem Filtriren vollkommen klar erschien, mit Silbersalpeter eine so deutliche Trübung erzeugte, daß an dem Salzsäuregehalt der Flüssigkeit nicht gezweifelt werden konnte. Ein anderer Theil des Calomels, mit etwas Ätzlauge übergossen, gab durch die sichtbaren weißen Nebel um den darüber gehaltenen mit nicht an und für sich rauchender Salzsäure be-

Digitized by Google

feuchteten Glasstab den unzweideutigsten Beweis von dem Ammoniakgehalt des Präparats. Der aus der salpetersauren Quecksilberlösung durch Salmiak gefällte Calomel enthält also letzteres Salz oder wenigstens die Bestandtheile desselben. Soll Calomel auf nassem Wege bereitet werden, so ist reine Salzsäure das geeignetste Fällungsmittel. Überall, wo Quecksilbersalze und Ammoniaksalze zusammenkommen, entstehen Verbindungen derselben mit einander, bald im Wasser auflösliche, bald darin unlösliche, nach Verschiedenheit des gegenseitigen Verhältnisses, in welchem sie angewendet werden. (Pharm. Centr. Bl. 1837. S. 289).

Fleischmann (B. Repert. 29. S. 209) konnte aber in einem aufs sorgfältigste ausgewaschenen Calomel keine Spur weder von Ammoniak, noch von Salzsäure entdecken. Er übergoß in einem Glaskölbchen Calomel mit destill. Wasser, in welchem Ätzkali aufgelöst war, verschloß das Kölbchen fest mit einem Kork, durch welchen eine kleine Glasröhre in eine oxydfreie Quecksilberoxydulauflösung leitete, und erhitzte nun nach und nach bis zum Kochen. Die Quecksilberlösung blieb ungetrübt, mithin hatte sich auch kein Ammoniakgas entwickelt. Ein anderer Theil des Calomels wurde auf einem Filter mit destill. Wasser ausgesüßt, da aber das abfiltrirte Wasser fortwährend auf Salzsäure reagirte, so wurde das Filtrum sammt dem Niederschlag aus dem Trichter genommen, zwischen Fließpapier gelegt und so lange getrocknet, bis der größte Theil des Calomels abgenommen werden konnte. Der noch ziemlich feuchte Niederschlag wurde in ein Glas gebracht, mit destill. Wasser geschüttelt, wieder aufs Filtrum gegeben und mit dem Auswaschen fortgefahren, wo nach kurzer Zeit das abfiltrirte Wasser keine Spur von Salzsäure mehr erkennen ließ. Ich habe ebenfalls gefunden, daß sich nach der Martins'schen Methode ein chemisch reines Präparat gewinnen lasse, bin aber doch der Meinung, daß die Bereitung des Calomels auf nassem Wege immer äußerst langwierig bleibt und der trockne Weg stets bei den Praktikern den Vorzug behaupten wird. Auch Liebig sagt in dem Handwörterbuch der Chemie 2. B. S. 27: Diese Methode, nämlich die Bereitung des Calomels auf nassem Wege, welche an und für sich ein schönes, gleichförmig zertheiltes und tadelloses Präparat liefert, ist indessen wegen mehrer zu beobachtender Cautelen in dem Erfolg etwas unsicher und wenigstens weniger geübten Händen nicht zu empfehlen. Wenn sich nemlich bei der Lösung des Quecksilbers Oxyd gebildet hat, so wird dieses bei der Fällung in eine entsprechende Menge Sublimat verwandelt, was theils einen Abgang an Calomel, theils ein längeres Waschen bedingt. Ferner muß, um das Auftreten eines basischen Salzes zu verhindern, die Lösung mit so viel Säure versetzt werden, daß dieselbe beim Verdünnen mit reinem Wasser durchaus nicht getrübt wird. Man fügt entweder, nach Sefström, zur Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, oder, nach Chenevix, zum Kochsalz eine entsprechende Menge Salzsäure. Da beide Säuren das gefällte Chlorür nicht lösen, so bleibt sich der Erfolg gleich. — Es ist endlich keineswegs gleichgültig, ob man die Kochsalzlösung zur Quecksilberoxy-

Digitized by Google

dullösung fügt, oder umgekehrt. Das salpetersaure Queckſilberoxydul gehört nemlich zu den Körpern, welche durch Flächenanziehung fein zertheilter Körper ihre Auflöslichkeit gänzlich einbüßen. Wenn man mit einem Überschuß der Queckſilberlösung das Kochſalz fällt, ſo bleibt der entſtandene Niederſchlag einige Zeit mit dem überſchüſſigen Oxydulſalz in Berührung und zieht einen Theil deſſelben ſo an, daß es durch Waſchen nicht gut entfernt werden kann. Es muß demnach ſtets die Regel gelten, die Kochſalzauflöſung allmählig zur Queckſilberlöſung hinzuzufügen, bis ſich kein Niederſchlag mehr bildet. Anſtatt des Kochſalzes kann man auch Salzſäure anwenden.

Schaffhäutl (Annal. der Chem. u. Pharm. 44. S. 25) beobachtete, daß man auf eine einfache und wenig koſtſpielige Weiſe Calomel erhalte, wenn man die Schwände von nicht ganz kalt geröſteten Schwefelkieſen, oder überhaupt waſſerfreies ſchwefelſaures Eiſenoxyd mit der nöthigen Menge Kochſalz und Queckſilber vermenge und das Ganze der Sublimation unterwerfe.

Der Einwirkung des Waſſers auf Calomel iſt ſchon im 1. B. S. 572 gedacht worden. Kocht man reines Calomel eine Zeit lang mit Waſſer, ſo zerlegt es ſich zum Theil in metalliſches Queckſilber und Sublimat, welcher letzterer in der überſtehenden Flüſſigkeit durch die bekannten Reagentien leicht nachgewieſen werden kann. Werden Waſſerdämpfe über Calomel geleitet, ſo findet ſich in der verdichteten Flüſſigkeit Sublimat aufgelöſt. Ganz dieſelbe Zerſetzung findet daher auch ſtatt bei der Darſtellung des Calomels, wo das ſublimirende Präparat mit Waſſerdämpfen zuſammentrifft, und dadurch ſogleich im höchſt fein zertheilten Zuſtand erhalten wird.

Im 1. B. S. 573 iſt den Verſuchen von Pettenkofer, Vogel und Mialhe zufolge angegeben worden, daß die alkaliſchen Chlormetalle zerlegend auf das Calomel einwirken. Cattanei hat aber dargethan, daß bei Temperaturen von nicht über 48° Calomel eine ſolche Veränderung nicht erleidet, inſofern in allen die filtrirten Flüſſigkeiten nicht mehr Queckſilber anzeigten, als auch von aufgelöſtem Calomel ($\frac{1}{1700}$) herrühren konnte. Der Erfolg iſt aber anders, wenn die Einwirkung der alkaliſchen Chlormetallöſungen auf Calomel bei 100° erfolgt, wo allerdings eine Verwandlung des Calomel in Sublimat durch Kochſalz und Salmiak erfolgt.

Kohlenſaures und ätzendes Ammoniak verwandeln das Calomel in ein ſchwarzgraues Pulver, welches nach Kane eine Verbindung aus Queckſilberchlorür mit Queckſilberamidür ($= Hg_2Cl_2 + Hg_2N_2H_4$) iſt und ehemals unter dem Namen Mercurius cinereus Saunderi (ſ. 1. B. S. 819) officinell war.

Prüfung des Calomels. Zuſatz zu 1. B. S. 574.

Calomel muß ſich völlig unlöslich in Eſſigſäure zeigen. Man übergießt in einem Arzneiglas eine Drachme des Calomels mit einem Gemiſch aus einer halben Unze concentrirten Eſſigs und eben ſo viel deſtillirten Waſſers, ſchüttelt das Ganze 10 Minuten lang durcheinander, filtrirt dann durch doppeltes Fließpapier und prüft das Filtrat mit Schwefelwaſſerſtoff-

Digitized by Google

wasser auf Queckſilber, mit Silberauflöſung auf Salzſäure, mit concentrirter rectifizirter Schwefelſäure, wozu man einige Tropfen einer geſättigten Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul zugefügt, auf Salpeterſäure. — Die Gegenwart von Queckſilber in der eſſigſauren Flüſſigkeit würde bei gleichzeitigem Vorhandenſein von Salzſäure eine Verunreinigung des Präparats entweder mit Ätzſublimat oder mit weißem Präcipitat, und, bei gleichzeitigem Vorhandenſein von Salpeterſäure, eine Verunreinigung mit baſiſch-ſalpeterſaurem Queckſilberſalz zu erkennen geben. (Duflos.)

b.) Queckſilberſublimat, Queckſilberchlorid. 1. B. S. 575. 2. B. S. 910.

Bildung des Queckſilberſublimats.

Thomſon hat bewieſen, daß die directe Verbindung des Chlors mit dem Queckſilber zu Chlorid ſtatt bei 450° C., wie man zeithero annahm, ſchon bei 204 C. erfolgt. Thomſon bediente ſich einer langen, gegen die Mitte hin zur Kugel aufgeblaſenen, am einen Ende mit einem Chlorentbindungs-Apparate verſehenen Glasröhre. Das in der Kugel befindliche Queckſilber ward mittelſt einer Lampe erhitzt, und entzündete ſich ſofort inmitten des Chlorgas-Stroms mit blaßblauer Flamme unter Bildung von Queckſilberchlorid, welches ſich in angefügten Recipienten in Nadelform ablagerte. — Der auf ſolche Weiſe erhaltene Sublimat kommt wohlfeiler zu ſtehen, als jener in Broden, und kann, vermöge ſeines fein kryſtalliniſchen Zuſtandes, unmittelbar, d. h. ohne vorhergegangene Pulverung, angewandt werden (Pharm. Journ. 1842, 8).

Verhalten des Sublimats zu andern Subſtanzen.

Zuſatz zu S. 580.

Ätzende fixe Alkalien und alkaliſche Erden, in geringer Menge zu einer verdünnten Auflöſung von Queckſilberſublimat in Waſſer zugeſetzt, bringen darin einen rothbraunen, aus Queckſilberoxyd und Queckſilberchlorid (Queckſilberoxydchlorid) beſtehenden Niederſchlag hervor, welcher durch weitern Zuſatz des Fällungsmittels hellgelb wird, ſich in Oxydhydrat umwandelnd. So lange der Niederſchlag noch rothbraun erſcheint, hält die Flüſſigkeit noch Ätzſublimat und Queckſilber gelöſt; wenn der Niederſchlag hellgelb geworden, aber nicht mehr, ſie enthält dann nur noch etwas ſalzſaures Alkali und eine ganz geringe Menge Queckſilberoxyd in Auflöſung. Enthält die Sublimatlöſung gleichzeitig ein Ammoniakſalz, ſo iſt der durch Alkali hervorgebrachte Niederſchlag nicht gelb, ſondern weiß. Wie ſich übrigens eine mit Zucker, Gummi ꝛc. verſetzte Sublimatauflöſung zu Kalkwaſſer verhält, iſt ſchon im 2. B. S. 910 erwähnt worden. Borax verhält ſich gegen die Queckſilberſalze, folglich auch gegen Sublimatlöſung, wie reine, in unzureichender Menge angewendete Alkalien. Mediziniſche Seife zerſetzt die Sublimatauflöſung, einen Niederſchlag erzeugend, welcher eine in Waſſer unlösliche Queckſilberſeife iſt. Das Verhalten des Schwefelwaſſerſtoffs gegen Sublimatlöſung iſt im 1. B. S. 130 bei Acid. hydrothionic. beſchrieben worden. Der aus einer Sublimatauflöſung durch Schwefelwaſſerſtoff (in unzurei-

Digitized by Google

chender Menge hinzugesetzt) hervorgebrachte weiße Niederschlag ist aber nicht Calomel, sondern Queckſilberchlorid mit Queckſilberſulphid (Schwefelqueckſilber) verbunden; der bei mehr Zuſatz von Schwefelwaſſerſtoff entſtehende graue Niederſchlag iſt ein Gemiſch der weißen Verbindung mit ſchwarzem Schwefelqueckſilber, und der zuletzt ſchwarz erſcheinende Präcipitat iſt Schwefelqueckſilber. Durch die Mitanweſenheit organiſcher Subſtanzen wird das äußere Anſehen der Niederſchläge mannigfaltig modifizirt. Feuchtes Schwefelqueckſilber, Schwefelblei, Schwefelkupfer, Einfach-Schwefeleiſen, Schwefelzink, Einfach-Schwefelzinn, Schwefelcadmium (friſch gefällt) zerſetzen die Sublimatlöſung langſam und vollſtändig. Der Wirkung des Goldſchwefels auf Sublimat iſt ſchon im 2. B. S. 910 gedacht worden. Eine Auflöſung von Silberſalpeter bringt mit Ätzſublimat einen weißen käſigen Niederſchlag von Chlorſilber hervor, und die Flüſſigkeit enthält dann ſalpeterſaures Queckſilberoxyd. Metalliſches Queckſilber entzieht der Sublimatlöſung allmählig allen Sublimat, ſich damit in Calomel umwandelnd, welches ſich als ein graues Pulver am Boden des Gefäßes anſammelt. Die graue Farbe wird durch fein eingemengtes reguliniſches Queckſilber bedingt. — Blattſilber wird von einer Sublimatauflöſung angegriffen; letztere kann ganz zerſetzt werden, wenn man einen Überſchuß von Blattſilber anwendet und anhaltend kocht. Mit dem Ammoniak verbindet ſich das Queckſilberchlorid in 2 Verhältniſſen (ſ. den folgenden Artikel). In über Vegetabilien abdeſtillirten Wäſſern aufgelöſt, erleidet der Sublimat allmählig eine Reduktion zu Calomel oder metalliſchem Queckſilber, ſchneller, wenn gleichzeitig Einwirkung des Sonnenlichts ſtattfindet; die Flüſſigkeit röthet dann Veilchenſaft. — Arſenwaſſerſtoffgas wird, in eine Sublimatlöſung ſtreichend, zerſetzt, es entſteht ein gelber Niederſchlag, der nach ſchnellem Trocknen eine braungelbe Farbe annimmt.

Unter allen organiſchen Subſtanzen übt aber das Eiweiß eine merkwürdige Einwirkung auf den Ätzſublimat aus, welche Veranlaſſung gegeben hat, darin ein beſonderes wirkſames Gegengift bei Sublimatvergiftungen aufzufinden. Dem ſchon im 2. B. S. 321 beſchriebenen Verhalten des Eiweißſtoffs zur Sublimatlöſung iſt noch Folgendes beizufügen: 100 Th. friſches Eiweiß fällen 2 Th. im Waſſer aufgelöſtes Queckſilberchlorid vollſtändig aus, der Niederſchlag iſt auch in Kochſalz und Salmiak, ſo wie in kochſalzhaltigen Flüſſigkeiten, z. B. Fleiſchbrühe, löslich. Metalliſches Kupfer ſcheidet das Queckſilber aus dieſen Auflöſungen eben ſo leicht aus, wie aus einer ſauren. Die Verbindung, welche mittelſt Eiweiß und Sublimat erhalten wird, beſteht nach den Verſuchen von Wittſtein (B. Repert. 22. B. S. 162) aus Eiweiß und Queckſilberchlorid. — Roſe, Mulder ꝛc. nahmen bekanntlich an, daß derſelbe aus Eiweiß und Queckſilberoxyd zuſammengeſetzt ſei. Dem thieriſchen Eiweiß ähnlich verhält ſich das vegetabiliſche Eiweiß und der in dem Samen der Cerealien enthaltene Pflanzenleim oder Kleber (Gluten), und alle vegetabiliſchen Körper, welche dieſe Stoffe enthalten, als friſche Pflanzenſäfte, Samenemulſionen, die verſchiedenen

Digitized by Google

Mehlarten, die Mica panis. Gewöhnlich bedient man sich der letztern als Einhüllungsmittel des Sublimats bei dessen arzneilicher Anwendung in Pillenform, weit zweckmäßiger und sicherer ist aber zu diesem Behuf das reine Amylum mit einem geringen Zusatz von Kochsalz. Amylum an und für sich wirkt nur sehr langsam zerlegend auf den Sublimat ein. Kochsalz hemmt durch seine Neigung, mit dem Sublimat eine chemische Verbindung einzugehen, auch diese langsame Zerlegung und bewirkt ausserdem, daß die Pillen ihre Leichtlöslichkeit beibehalten.

Auch mit dem thierischen Faserstoff und dem organischen Gewebe überhaupt geht der Ätzsublimat eine unlösliche Verbindung ein, wodurch diese Stoffe die Fähigkeit erhalten, der Verwesung zu widerstehen.

Es ist schon oben angeführt worden, daß das Schwefeleisen aus einer Sublimatauflösung den Sublimat vollständig abscheidet, wobei sich Eisenchlorür und Zinnober bildet. Beide letztere sind dem Organismus durchaus nicht schädlich, und dieses Verhalten hat Mialhe (B. Rep. 29. S. 401) bestimmt, das wasserhaltige (im Wasser suspendirte) einfache Schwefeleisen, welches ebenfalls ein ganz unschädliches Präparat ist, als ein vortreffliches Gegenmittel des Queckſilbersublimats zu empfehlen. Nimmt man ein wenig von der Sublimatauflösung in den Mund und spühlt diesen darauf mit einem aus Einfach-Schwefeleisen und Wasser bestehenden Brei aus, so verschwindet der eckelhafte Metallgeschmack des Sublimats unmittelbar. — Zur Darstellung des in Rede stehenden Gegengifts löst man reines schwefelsaures Eisenoxydul in der 20fachen Menge zuvor ausgekochten destillirten Wassers auf, präcipitirt mit einer Auflösung von Einfach-Schwefelnatrium, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und bewahrt ihn unter Wasser in einer ganz damit gefüllten verschlossenen Flasche, damit er nicht durch den Einfluß des Lichts eine Zersetzung erleide.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Weißer Queckſilberpräcipitat. 1. B. S. 586. 2. B. S. 911.

Mitscherlich (Poggend. Annal. XLIX. S. 406) hat eine neue Verbindung von Queckſilberchlorid und Ammoniak entdeckt. Sie wird erhalten, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt, und zu der Flüssigkeit, welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange Sublimatlösung hineinträpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen in Granat-Dodecaedern aus. Diese Verbindung ist dem weißen Präcipitat häufig beigemengt, durch Wasser wird sie zersetzt.

Zusatz zu 1. B. S. 588. Weißer Präcipitat.

Der nach den Vorschriften der Pharmacop. bereitete Präcipitat entwickelt bei 180° Ammoniak, Wasser und eine geringe Menge eines weißen Sublimats, schmilzt bei ungefähr 300° zu einem gelben Liquidum und verflüchtigt sich endlich ganz.

Der mittelst Ätzammoniak aus der Sublimatauflösung gefällte weiße Präcipitat (1. B. S. 586) unterscheidet sich von dem nach der gewöhnlichen

Digitized by Google

Weise dargestellten Präparat wesentlich dadurch, daß er sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen; auch liefert er hierbei kein Wasser, sondern zuerst Ammoniak und etwas Quecksilberchloridammoniak, und dann Stickstoff, Quecksilberchlorür und etwas reguliniſches Quecksilber. Erhitzt man dieſes nicht schmelzende Präparat in einem Metallbad bis zum Kochpunkt des Quecksilbers, ſo liefert es Ammoniak und Quecksilberchloridammoniak als flüchtige Produkte, und ein rother kryſtalliniſcher Körper bleibt zurück, welcher bei einer höheren Temperatur ſich in Stickſtoff und Quecksilberchlorür zerlegt. Aus dem Verhalten dieſer rothen Subſtanz zur Salzſäure, welche ſie zu Quecksilberchlorid und Salmiak auflöst, während concentrirte Salpeterſäure und verdünnte Schwefelſäure ſelbſt in der Siedhitze keine Wirkung darauf ausüben, folgert Mitſcherlich, daß ſie eine Verbindung aus 2 M. G. Quecksilberchlorid und 1 M. G. Quecksilberſtickſtoff (Hg_3N_2) ſei, der weiße Präcipitat aber, aus deſſen Entmiſchung dieſer Körper hervorgeht, eine Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak mit Quecksilberſtickſtoff-Quecksilberchlorid $= HgCl_2 2N_2H_6 + (2HgCl_2 + Hg_3N_2)$ ſeyn dürfte. Die Anſicht Kane's über die Zuſammenſetzung des weißen Präcipitats iſt im 2. B. S. 911 mitgetheilt worden.

Platina muriatica und Platina muriatica natronata ſind als Arzneimittel angewandt und bereits im 2. B. S. 398 und 399 beſchrieben worden.

Stibium muriaticum. Liquor stibii muriatici. 1. B. S. 589.

Über dieſes pharmaceutiſche Präparat hat Geisler (Archiv. der Pharmac. XXX. S. 38.) Verſuche angeſtellt, aus denen ſich ergab, daß die Methode der Pr. Pharmac. ein dem Döbereiner'ſchen Normalliquor ſehr nahe kommendes Präparat liefert. Nach Döbereiner ſoll man nemlich, um einen normalen Liq. stibii muriatic. zu erhalten, der 47,67 PC. Antimonchlorür und 11 PC. freie Salzſäure enthält, 235 Th. Chlorantimon (1. B. S. 589) mit 258 Th. Salzſäure von 1,21 miſchen.

Stannum muriaticum. Chlorzinn. 1. B. S. 594.

Capitaine hat waſſerfreies Zinnchlorür auf eine von der zeitherigen Darſtellungsweiſe etwas verſchiedene Methode dargeſtellt. Man ſchmilzt in einem Tiegel das waſſerhaltige Salz, wobei es ſich aufbläht und raucht unter Entwicklung von Waſſer und Salzſäure. Sobald es ruhig fließt, wird es aufgegoſſen, in eine Glasretorte mit Vorlage gebracht und in der Glühhitze deſtillirt. Es dampft ein wenig Zinnchlorid weg und es bleibt eine entſprechende Quantität baſiſchen Zinnchlorürs unſublimirt zurück. Das zuletzt übergehende iſt häufig eiſenhaltig und deshalb ins Gelbe ſich ziehend. Nach dem Erſtarren iſt es weiß und im Bruche kryſtalliniſch. Es iſt ſowohl in waſſerfreiem Alkohol, als auch im Waſſer löslich.

Das Zinnchlorür iſt in neuerer Zeit in mediziniſchen Gebrauch gekommen; daher das käufliche Zinnſalz, welches immer ſehr unrein iſt, in den Apotheken nicht geführt werden darf (ſ. 2. B. S. 1000).

Digitized by Google

Zinnchlorid. 1. B. S. 595.

Das Zinnchlorid verbindet sich mit den salzsauren Alkalien zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Das Zinnchlorid-Chlorammonium ist als Pinksalz in den Kattundruckereien gebräuchlich. Es wird in kleinen Krystallen durch Verdampfung einer mit Salmiaklösung vermischten, verdünnten Zinnchloridlösung erhalten. Es ist luftbeständig und wasserfrei. Das bei 100 getrocknete Salz ist $Sn Cl_4 Cl_2 N_2 H_8$. Es löst sich in 3 Th. Wasser von 14½ C. Die conc. Lösung verändert sich in der Hitze nicht, aber aus der verdünnten wird beim Kochen das Zinn als Zinnoxydhydrat gefällt. Die Fabrikanten behaupten, das mit Zinn, Salzsäure und Salpetersäure bereitete Zinnchlorid wirke als Beitze ganz anders, wie das aus Zinnchlorür und Chlor bereitete. Die erstere Zinnsolution enthält auch stets freie Salpetersäure und wahrscheinlich wohl auch ein dem a Zinnoxyd entsprechendes, leichter zersetzbares Chlorid. Das durch Kochen der Pinksalzlösung gefällte Zinnoxydhydrat ist in Schwefelsäure löslich, fällt aber beim Verdünnen und Erkalten fast ganz wieder heraus. In heißer Salzsäure löst es sich unter Zusatz von Wasser auf.

Zinnchlorid-Chlorkalium und Zinnchlorid-Chlornatrium sind ebenfalls krystallisirbare Doppelsalze, die sich im Wasser lösen und in der Hitze eine Zersetzung erleiden.

Zincum muriaticum. 2. B. S. 727.

Zur Bereitung des salzsauren Zinks (Chlorzinks im wasserhaltenden Zustand) ist es nach Hancke vorzuziehen, statt des Zinks reines kohlensaures Zinkoxyd in Salzsäure aufzulösen. Die französische Pharmacop. gibt folgende Vorschrift zur Darstellung des Chlorzinks: Man nehme gekörntes Zink 500 Grammen, Salpetersäure 5 Grammen, Kreide 5 Grammen, Salzsäure so viel als nöthig. Man löse das Zink in der Salzsäure auf, setze die Salpetersäure zu, dampfe in einer Porcellanschale bis zur Trockne ab, löse wieder im Wasser auf, setze die Kreide zu, lasse die Mischung an einem kühlen Ort 24 Stunden stehen, filtrire und dampfe von neuem zur Trockne ab. Righini (Centralbl. 1842. S. 606) stellt den Chlorzink auf folgende Weise dar: Man löse 80 Gran reines krystallisirtes Chlorbaryum und 96,6 Gr. reinen krystallis. Zinkvitriol, jedes in 750 Gr. dest. W., gieße beide Lösungen in einen Kolben zusammen, erhitze einige Zeit im Wasserbade, filtrire, dampfe das Filtrat im Wasserbade auf 60 Gr. ein, filtrire abermals durch ein Filter, auf welchem Thierkohle, mit etwas Chlorbaryumpulver gemengt, ausgebreitet ist, und dampfe endlich das Filtrat so weit ab, daß es, sich selbst überlassen, in weißen krystallinischen Flocken erstarrt. — Das salzsaure Zinkoxyd ist, da es an der Luft schnell zerfließt, in dicht verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Es ist im Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, jedoch nicht ohne Ausscheidung von etwas basischem Chlorzink in Gestalt von weißen Flocken, so daß ein säuerliches Salz in der Auflösung enthalten ist. Die Auflösung ist nur dann vollständig, wenn auf 2 Th.

Digitized by Google

Chlorzink 1 Th. Salzsäure zugesetzt wird. Die wässerige farblose Lösung reagirt sauer, schmeckt stark zusammenziehend, ätzend. Mit Eiweiß und mit Gallerte geht das Chlorzink schwer lösliche Verbindungen ein.

Das Chlorzink verdampft auf der Kohle vor dem Löthrohr in weißen Dämpfen, einen geringen zitronengelben Beschlag auf der Kohle zurücklassend, welcher nach dem Erkalten mehr oder weniger reinweiß erscheint. In überschüssiger kohlensaurer Ammoniaklösung und in Ätzkalilauge muß es sich vollkommen auflösen, aus welcher Auflösung Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink ausscheidet.

Das Chlorzink verbindet sich mit Ammoniak zu zwei verschieden krystallisirenden Salzen, die Kane im XV. B. des Journ. f. prakt. Chemie S. 279 beschrieben hat.

Golfier-Besseyre (Annal. de Chem. et de Phys. LXXI. S. 544) hat angegeben, daß gleiche Atomgewichte von Chlorzink und Chlorammonium, in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet, ein Doppelsalz bilden, welches leicht in sechsseitigen Prismen anschießt. Eine starke Auflösung dieses Salzes reinigt die Oberfläche von Metallen so, daß sie mit Zinn oder Blei überzogen werden können.

Chlorophyll. Chromüle. Blattgrün.

1. B. S. 661. 2. B. S. 386.

Das Chlorophyll ist ein vegetabilischer Farbstoff, von dem die Blätter sehr wenig enthalten. Es ist im Allgemeinen unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, unschmelzbar bei 200°, sich aber über dieser Temperatur unter Aufblähen und Schmelzen in ein rothes Sublimat, ein ungefärbtes Öl, ein dunkleres Öl und zurückbleibende Kohle zersetzend. Es ist durch Luft und Licht sehr veränderlich; löst sich in Vitriolöl und Salzsäure, verbindet sich mit Basen und Säuren in bestimmten Verhältnissen, färbt die gebeizten Zeuge und gibt unzweifelhafte Zeichen von Reduktion und Oxydation. Man kennt drei verschiedene Modifikationen:

1.) Chlorophyll der frischen Blätter, ausgezeichnet durch die schön grüne Farbe seiner Verbindungen mit Basen; in kochender Essigsäure löst es sich auf, beim Erkalten der Lösung sich aber wieder größtentheils abscheidend. Die salzsaure Lösung wird durch Wasser gefällt. Die alkoholische Lösung des noch feuchten Blattgrüns besitzt eine grasgrüne, die des getrockneten eine ins Blaue sich ziehende Farbe. Es kann auch aus getrockneten Blättern, die aber weniger davon enthalten als die frischen Blätter, dargestellt werden, indem es in diesen in die 2te Modifikation übergeht.

2.) Chlorophyll der trocknen Blätter löst sich in Alkohol und Äther mit mehr blauer, ins Purpurfarbige sich ziehender Farbe, die aber bei starker Verdünnung ins schmutziggrüne übergeht. Die salzsaure Lösung ist smaragdgrün, wird von Wasser nicht gefällt, aber durch kohlensaure Kalkerde. Mit Alkalien bildet es Lösungen von dem Farbenton des trocknen Laubes. Mit Alaun gebeizte Wolle erhält davon die Farbe der getrockneten Blätter.

Digitized by Google

3.) Diese dritte Modifikation des Blattgrüns bleibt zurück bei der Auflösung der zweiten Modifikation in Salzsäure von 1,14 sp. Gewicht. Sie ist schwarzgrün, weich, klebrig, einem Fett ähnlich und in Alkohol und Äther mit schön grüner Farbe löslich. Aus dieser Auflösung bleibt es nach dem Verdunsten des Auflösungsmittels als eine harte, dunkelgrüne Masse zurück, die an der Luft wieder Feuchtigkeit anziehend, weich und klebrig wird. Es ist fast unlöslich in Salzsäure, löslich in Vitriolöl und concentrirter kochender Essigsäure mit braungrüner Farbe; aus diesen Auflösungen wird es durch Wasser wieder gefällt. Zu Alkalien verhält es sich wie die vorhergehende zweite Modifikation. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Blattgrün nur in dunkel gefärbten Blättern sich findet, wie in denen von Crataegus Aria, welche Berzelius zu seinen Versuchen verwendete.

In ihrem chemischen Verhalten sind alle 3 Modifikationen sich sehr ähnlich. Essigsäure gibt das beste Unterscheidungsmittel ab. Nr. 1 löst sich in kochender Essigsäure mit apfelgrüner Farbe und fällt beim Erkalten mit gleicher Farbe nieder; Nr. 2 löst sich indigblau und scheidet sich dunkelschwarzgrün aus; Nr. 3 endlich wird grünlichbraun gelöst und ebenso ausgeschieden.

Die zeithero von den Chemikern unter dem Namen Chlorophyll beschriebene Substanz war nichts anders als ein Gemisch von Harz, Wachs oder einem Fett, durch Blattgrün gefärbt.

Jahn (Archiv der Pharm. XXXIV. S. 5) hat das Chlorophyll aus Hyoscyamus und Belladonna abgeschieden. Er fand, wie zu erwarten war, daß die alkoholische Auflösung desselben, oder damit zusammengeriebenes Mandelöl, in das Auge gebracht, nie eine Spur von Erweiterung der Pupille bewirkte.

Über die Darstellung des Blattgrüns siehe Berzelius in seinem Jahresbericht 18. B. S. 381.

Es ist bekannt, daß im Herbste das Laub vieler Bäume, wie Sorbus aucuparia, Cornus sanguinea, Prunus Cerasus etc., eine schöne rothe Farbe annimmt, während das anderer Bäume eine gelbe Farbe erhält, was besonders bei den Waldbäumen der Fall ist, bei welchen die schönsten Übergänge von Grün in Roth und Gelb zu beobachten sind. Den rothen Farbstoff nennt Berzelius Blattroth oder Erythrophyll, den gelben Xanthophyll (2. B. S. 373). Die Ansicht, die rothe Farbe der Blätter rühre von durch Säuren rothgefärbtem Blau her, ist wenigstens nicht allgemein richtig.

Das Blattroth hat eine dunkle, blutrothe Farbe; es ist löslich in Wasser und Alkohol, verwandelt sich aber an der Luft in einen in Wasser schwer löslichen braunen Körper. Mit den Basen verbindet es sich zu schönen grasgrünen Verbindungen, Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Die Auflösung des Blattroths, zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, gibt einen grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser roth wird. Dies beweist, daß die ursprüngliche Farbe des Blattroths eine rothe, nicht aber eine durch freie Säure in Roth verwandelte blaue Farbe besitzt.

Digitized by Google

Der rothe Farbstoff der Kirschen und schwarzen Johannisbeeren (2. B. S. 376) zeigt mit dem Blattroth große Übereinstimmung und ist wahrscheinlich damit identisch. Da die Bäume und Sträucher, welche im Herbst rothe Blätter annehmen, rothe Beeren tragen, wie z. B. Berberis vulgaris, Sorbus aucuparia, die blauen Trauben ꝛc., so ist vermuthlich der roth färbende Stoff in deren sämmtlichen Beeren und Blättern ein und dasselbe Blattroth.

Das Blattgelb erscheint als ein dunkelgelbes Fett von schmieriger Consistenz; welches bei 42° schmilzt und beim Wiedererstarren durchsichtig wird. Bei der trocknen Destillation entsteht ein bräunliches Öl, und im Rückstand bleibt Kohle. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, aus welcher Auflösung es durch Wasser in Form einer gelben Milch ausgeschieden wird. Vitriolöl färbt es braun, es wenig auflösend. Ätzlauge nimmt es ebenfalls nur in geringer Menge auf; die Lösung ist gelb und Säuren scheiden das Blattgelb wieder mit gelber Farbe aus, welches aber im gefällten Zustande keine Eigenschaften der fetten Säuren besitzt.

Chondrin, Knorpelleim. Ein dem Leim sehr ähnlicher Stoff, welcher durch 12– 18stündiges Kochen der permanenten Knorpel (ausser Faserknorpel) gewonnen wird. Die Rippenknorpel, Gelenkknorpel ꝛc. werden von allem anhängenden Zellgewebe gereinigt und mit Wasser die angegebene Zeit hindurch oder bis zur vollständigen Auflösung gekocht. Das Decoct wird abgedampft, wieder in kochendem Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und mit Alkohol ausgekocht.

Das Chondrin ist im getrockneten Zustande weniger gefärbt, als der Knochenleim, stimmt aber in den meisten Eigenschaften mit demselben überein. Die Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer klaren Gallerte. In Alkohol und Äther ist das trockne Chondrin wenig oder nicht löslich. Die mit kochendem Wasser erhaltene Auflösung des Chondrins wird durch dieselben Reagentien gefällt, wie der Knochenleim, ausserdem aber auch noch durch Essigsäure, Bleizucker, Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd; der durch Essigsäure entstandene Niederschlag wird im Überschuß der Säure nicht aufgelöst. Er enthält immer etwas Schwefel gebunden.

Der Leim des elastischen Gewebes nähert sich mehr dem Chondrin als dem Knochenleim.

Chrom. 1. B. S. 603. 2. B. S. 913.

Das Chrom bildet die 1. B. S. 603 angegebenen 2 Oxydationsstufen. Eine Verbindung des Oxyds mit der Säure wird unter dem Namen braunes Chromoxyd (Überchromoxyd) von Einigen als eine besondere Oxydationsstufe angesehen.

Krystallisirtes Chromoxyd wird erhalten, wenn man die Dämpfe des chromsauren Chromchlorids, das man in einer kleinen Retorte erwärmt, langsam durch eine schwach glühende Glasröhre leitet. Die Verbindung zerfällt in Chlor, Sauerstoffgas und Chromoxyd, letzteres bedeckt die Röhre als krystallinischer Überzug. Man findet darin größere, wohl ausgebildete,

Digitized by Google

regelmäßige Krystalle, welche so hart sind, daß sie Glas schneiden. Sie haben ein spec. Gew. von 5, eine schwarze Farbe und sehr starken Glanz; zerrieben geben sie ein grünes Pulver. Je nachdem das Chromoxyd nach andern Methoden dargestellt wurde, zeigt es auch verschiedene Abstufungen der grünen Farbe. Vorzüglich schön wird es erhalten durch Erhitzung des chromsauren Quecksilberoxyds in einem Destillirapparat. Wohlfeilere Methoden zur Darstellung des Chromoxyds sind im 1. B. S. 604 beschrieben. Durch gelindes Glühen des Hydrats wird das Oxyd von dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe erhalten, welches sich langsam, aber vollständig, in Säuren auflöst. Wird dieses Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt, so geräth es dabei auf einen Augenblick in vollen Brand. Diese Feuererscheinung scheint jedoch blos in einer starken Lichtentwicklung ohne beträchtliche Wärmeentbindung begründet zu seyn. Das Oxyd verliert dabei nichts an Gewicht, nimmt aber auch daran nicht zu. Doch ist es nach dem Glühen, wobei seine Farbe auch heller geworden ist, kaum mehr in Säuren löslich, erlangt diese Eigenschaft aber wieder, wenn es mit kaustischen oder salpetersauren Alkalien geglüht wird. — Das geglühte Chromoxyd ist unschmelzbar und so feuerbeständig, daß es selbst im Feuer des Porcellanofens aushält. Es ist in der Ölmalerei als eine der dauerhaftesten Farben unter dem Namen Chromgrün bekannt.

Das Chromoxydhydrat wird durch Niederschlagen eines Chromoxydsalzes durch Ätzkali erhalten. Der Niederschlag ist graugrün von Farbe und löslich im Überschuß des Fällungsmittels. Beim Kochen fällt es jedoch vollständig aus dieser Auflösung nieder. — Das Chromoxyd soll weder für sich allein, noch in Verbindung mit Säuren besonders giftig wirken.

Die Auflösungen des Chromoxyds in Schwefelsäure, Salpetersäure und in den vegetabilischen Säuren erscheinen grün gefärbt, aus denen die Salze nur schwierig krystallisiren. Nach Schröder ist die Farbe aller oder doch der meisten neutralen Chromoxydsalze die violette. Diese Farbe besitzen auch die Auflösungen derselben; im durchfallenden gelben Licht (Kerzenlicht) erscheinen sie aber rubinroth. Beim Erhitzen der violetten Auflösungen verändert sich ihre Farbe in grün. Die violetten Chromsalze enthalten eine gewisse Anzahl Wasseratome, welche sie beim Erhitzen der Auflösungen abgeben; die jetzt vorhandene Verbindung nimmt eine grüne Farbe an und verliert die Eigenschaft, zu krystallisiren. Dieses Verhalten ist der Verwandlung des blauen Kupferoxydhydrats in das schwarze Oxyd zu vergleichen, welche ebenfalls inmitten des siedenden Wassers geschehen kann. Nach einiger Zeit nimmt die grüne (gleichsam amorphe) Lösung des Chromoxydsalzes das ausgeschiedene Wasser wieder auf, das blaue Salz herstellend, welches durch Krystallisation wieder erhalten werden kann.

Das neutrale schwefelsaure Chromoxyd geht mit schwefelsauren Salzen interessante Doppelverbindungen ein. Sie sind Chromalaune genannt worden, weil sie mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äußere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution gemein haben. Diese Doppelsalze wer-

Digitized by Google

den erhalten, entweder indem man das neutrale schwefelsaure Chromoxyd mit Auflösungen von schwefelsauren Alkalien vermischt, oder gewöhnlicher durch Reduktion einer Auflösung von chromsaurem Kali, mittelst Alkohol bei niederer Temperatur und unter Zusatz der hinreichenden Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Salz zu verwandeln.

Das kleesaure Chromoxydkali, erhalten durch Erwärmen der Auflösung von 7 Th. zweifach-chromsaurem Kali, 2 Th. zweifach-kohlensaurem Kali und 2 Th. Kleesäure in Wasser, wobei die Chromsäure durch die Kleesäure reduzirt wird, ist wegen seiner optischen Eigenschaften merkwürdig geworden. Seine Krystalle und Auflösungen haben eine tief dunkelblaue, im durchfallenden Licht roth erscheinende Farbe. Beim Erhitzen färbt sich die Auflösung grün, allein beim Licht stellt sich die blaue Farbe wieder her.

Die Auflösungen der Chromsalze haben einen widerlich-zusammenziehenden Geschmack. Von Alkalien werden sie mit grünlich-grauer, von Blutlaugensalz mit grüner und von Galläpfelaufguß mit brauner Farbe gefällt. Schwefelwasserstoff fällt die Auflösungen der Chromsalze nicht, und Schwefelammonium verhält sich gegen dieselben wenig anders als Ätzammoniak, nur die Fällung von grünlichem Chromoxydhydrat bewirkend. Vor dem Löthrohr ertheilen das Chromoxyd und dessen Verbindungen dem Borax und Phosphorsalz sowohl in der innern, als auch in der äußern Flamme eine schön smaragdgrüne Farbe.

Chromsäure. 1. B. S. 605. 2. B. 913.

Die Chromsäure kommt, wie im 1. B. S. 603 erwähnt worden, natürlich mit Bleioxyd verbunden vor, auch mit Kupferoxyd, jedoch nur selten. Sie erzeugt sich in allen Fällen, wo chromoxydhaltige Substanzen mit kaustischem oder kohlensaurem Kali oder Natrum unter Luftzutritt erhitzt werden. Sie wird auf die 1. B. S. 605 angegebene Weise dargestellt, oder auch nach Fritzsche (Pharm. Centr. Bl. 1839 S. 828), wenn man eine warme, concentrirte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit Vitriolöl vermischt, bis hierdurch nichts mehr gefällt wird. Den schön carminrothen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag läßt man, nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit, auf einem Trichter, dessen Röhre durch einen nicht ganz anschließenden, mit grobem Glaspulver bedeckten Glasstöpsel verschlossen ist, gut abtropfen und legt ihn zuletzt auf einem Ziegelstein unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, bis er trocken ist. Von noch anhängender Schwefelsäure befreit man ihn durch Umkrystallisiren. Durch Schwefelsäure wird auch aus chromsaurem Bleioxyd nur Chromsäure erhalten, und auf keine andere Weise schwefelsaure Chromsäure, als daß die Chromsäure von der Schwefelsäure der Mutterlauge beigemengt enthält. Nach Waringtón (Journ. f. Chem. 27. S. 252) soll man zu 100 Vol. einer kalt gesättigten Auflösung von saurem chroms. Kali

Digitized by Google

120—150 Vol. reine Schwefelsäure setzen, wo nach dem Erkalten der Mischung die Chromsäure krystallisirt.

Kali chromicum flavum. CrO_3KO.

Dieses Salz, welches jetzt auch in die Medizin eingeführt worden ist, wird im Großen auf die 1. B. S. 605 beschriebene Weise dargestellt. Es muß, wenn es unrein ist, durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Es krystallisirt in rhomboidalen Prismen ohne Pyramiden an den Gipfeln, nach Thomson in dünnen Prismen oder in breiten 4seitigen Prismen mit Winkeln von 100° und 70°. Das chromsaure Kali steigert in hohem Grad die Entzündbarkeit von animalischen und thierischen Stoffen. Läßt man Hanf, Flachs, Baumwolle ꝛc. von einer Auflösung dieses Salzes durchdrungen werden und trocknen, so entsteht, wenn irgend eine Stelle daran entzündet wird, ein starkes und ebenmäßiges und dauerndes Glühen, das, sich verbreitend, alles, was von der Auflösung durchzogen ist, verzehrt. Dieser Eigenschaft wegen bedient man sich desselben zur Bereitung von Moxen. Man feuchtet Josephpapier mit einer Auflösung von 1 Th. chromsaurem Kali in 16 Th. Wasser an, macht davon Cylinder von verschiedener Größe und Durchmesser und läßt sie trocknen. Sie brennen bei Berührung mit einem brennenden Körper und entwickeln, in stetiges dauerndes Glühen gerathend, eine starke Hitze. Das schwefelsaure Kali kann in jedem Verhältniß mit dem chromsauren Kali zusammen krystallisiren, welcher Umstand zu vielen Verfälschungen Anlaß gibt, zu deren Vermeidung jetzt blos nur das zweifach chromsaure Kali im Handel vorkommt, aus welchem durch Übersättigung mit kohlensaurem Kali und Krystallisation leicht das neutrale darzustellen ist. Die Verfälschung mit schwefels. Kali ist daran zu erkennen, daß es sich dann nicht in etwas mehr als der doppelten Gewichtsmenge Wasser auflöst, und daß der durch salpeters. Baryt in der Solution bewirkte Niederschlag nicht wieder sich auflöst, wenn Salpetersäure zugegossen wird.

Kali chromicum rubrum. 1. B. S. 606 (zweifach chromsaures Kali). $2CrO_3KO$. Es macht gegenwärtig einen wichtigen Handelsartikel aus. Es wird erhalten, wenn man die zur Darstellung des neutralen Salzes bereitete Rohlauge mit Salpetersäure oder mit roher Holzessigsäure übersättigt, wo es wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet und durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. In Alkohol ist es unlöslich, in der Weißglühhitze gibt es Sauerstoff, Chromoxyd und neutrales Salz. Ebenso wird es von Kohle mit schwacher Verpuffung in der Hitze reduzirt, und Papier und Kattun, mit der Auflösung des Salzes getränkt und getrocknet, verglimmen beim Entzünden wie Zunder.

Wenn Alkohol mit Schwefelsäure erhitzt und die Mischung in eine concentrirte Auflösung von einfach oder doppelt chroms. Kali gegossen wird, so erzeugt sich eine dunkelgrüne, gleichsam ölartige Masse, die in Alkohol unlöslich, in Wasser aber löslich ist und, mit Ölfirniß gemischt, sich vortrefflich zum Überziehen des Holzes, der Steine ꝛc. eignet und den Firnissen eine herrliche dunkelgrüne Farbe ertheilt. Dieser Körper vermischt sich sehr

Digitized by Google

leicht mit Kautschuck-Firniß, denselben schön dunkelgrün färbend, gibt auch, in Wasser gelöst, eine herrliche dunkelgrüne Dinte (Journ. für prakt. Chemie XIX. S. 125). Durch Einleiten von schwefliger Säure in Weingeist und Fällen mit chroms. Kali wird dieser Körper (schwefels. Chromoxyd) auch erzeugt.

Aus dem zweifach chromsauren Kali werden auf dem Wege der doppelten Verwandtschaft aus den Lösungen anderer Metallsalze die übrigen chromsauren Salze dargestellt. Sie sind im Wasser unlöslich, doch lassen sich mehrere derselben nach Kopp (Annal. der Chem. u. Pharm. XLII. S. 97) auch in einer andern Modifikation erhalten, wo sie ausnehmend löslich und krystallisirbar sind.

Die chromsauren Salze lassen sich im Allgemeinen leicht daran erkennen, wenn man sie auf die 1. B. S. 607 angegebene Weise mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, wo eine blutrothe Flüssigkeit erhalten wird, welche aus einer Verbindung von Chromsäure und Chromchlorid besteht. Werden chromsaure Salze mit concentrirter Salzsäure in einem Probircylinder übergossen und dann erhitzt, so entwickelt sich Chlor, welches an der Farbe und dem Geruch erkennbar, und die Mischung färbt sich grün. Wenn das Chromsalz sich in Auflösung befindet, so ist der Erfolg weit langsamer, setzt man aber zu der mit Salzsäure versetzten Mischung Alkohol, so geht die Reduktion zu Chromoxyd sehr schnell vor sich, und statt des Chlors entwickelt sich Chloräther. Vor dem Löthrohr verhalten sich die chromsauren Salze genau so wie Chromoxyd.

Cicutin.

Aus den Wurzeln von Cicuta virosa hat Poler (Archiv der Pharmac. XVIII. S. 75) eine flüchtige Pflanzenbase auf folgende Weise abgeschieden: Die Wurzeln werden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei mit Wasser vermischt und stark ausgepreßt, darauf wieder mit Wasser und ein wenig Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, dieser 12 Stunden lang macerirt, aufs Neue ausgepreßt und derselben Behandlung noch einmal unterworfen. Die 3 Flüssigkeiten werden vermischt, nach dem Klären filtrirt, bis auf ein geringes Volum verdunstet und nun mit Ätzkali destillirt. Sobald das Übergehende nicht mehr alkalisch reagirt, wird die Destillation unterbrochen. Das Destillat ist eine Auflösung von Cicutin in Wasser, auf welcher gelbliche Häute von abgeschiedenem Cicutin schwimmen. Es besitzt den eigenen, unangenehmen Geruch der Cicuta im hohen Grade. Aus dem ausgepreßten und durch Aufkochen von Eiweißstoff befreiten Saft der frischen Pflanze hat Wittstein (B. Repert. XVIII. S 19) durch Destillation mit Kalihydrat ein fast gleiches Resultat erhalten. Die Eigenschaften dieser flüchtigen Pflanzenbase sind aber noch nicht genau untersucht worden. Simon hat vorläufig nur so viel ausgemittelt, daß es öligharziger Natur, in Äther und Alkohol löslich und nicht krystallisirbar sei. Er erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln der Cicuta 6 Unzen eines äthe-

Digitized by Google

rischen Öls, welches keine giftige Eigenschaften besaß. Dagegen wirkte das alkoholische Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

Codein. 2. B. S. 308. Organische Salzbase, enthalten im Opium. Formel: $C_{35}H_{40}N_2O_3$.

Darstellung s. 2. B. S. 308.

Colchicin. Organische Salzbase.

Darstellung und Eigenschaften. 1. B. S. 684.

Colocynthin, Coloquinthenbitter. 1. B. S. 685.

Columbin. 1. B. S. 686.

Coniin. 1. B. S. 356. Vegetabilische Salzbase, Bestandtheil des Schierlings. Formel: $C_{16}H_{32}N_2$. Wasserfreies Coniin kocht bei 210 C. und läßt sich ohne Rückstand destilliren, wasserhaltiges läßt dabei einen Rückstand. Das Coniin reduzirt Silbersalze, fällt Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydsalze, und scheint selbst das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben; es gibt mit schwefels. Kupferoxyd einen in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslichen Niederschlag. Der Niederschlag, den man beim Zusammenbringen einer Auflösung von Quecksilbersublimat mit Coniin erhält, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; die Verbindung ist weiß, pulverig und zersetzt sich schon bei 100°, eine gelbe Farbe annehmend. Mischt man wässerige Coniinlösung mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, so bilden sich allmählig octaedrische Krystalle, die, auf dem Platinblech erhitzt, sich schwärzen.

Das salzsaure Coniin, welches unter der Luftpumpe durch langsames Zusammentreten wässeriger, salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten wird, bildet große zusammenhängende, farblos durchsichtige Blätter, die an der Luft sehr schnell zerfließen. Beim Verdampfen der Auflösung an der Luft wird diese erst purpurroth, dann tief indigblau, und man erhält zuletzt braune blätterige Krystalle.

Corydalin. 1. B. S. 690.

Nach Winkler wird das Corydalin am besten aus dem Saft der frischen Wurzel erhalten. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizucker gefällt und filtrirt. Mit Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit und nachher mittelst Ammoniak das Corydalin nieder. Getrocknet löst man es in 12—16 Th. Alkohol von 80 PC., digerirt mit Blutkohle, filtrirt heiß und verdampft entweder in gelinder Wärme zur Krystallisation oder fällt das Corydalin durch Wasser in Pulvergestalt.

Crotonin.

In den Samen von Croton tiglium enthaltene organische Base. Die Samen werden mit Alkohol ausgezogen, der größte Theil des letztern abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Bittererde digerirt. Aus dem Niederschlag zieht man das Crotonin mit Alkohol heiß aus, filtrirt den Auszug, aus welchem sich beim Erkalten das Crotonin absetzt. Auch durch Kochen von Crotonöl mit Bittererde und Wasser und Ausziehen des gebildeten Bodensatzes mit heißem Alkohol läßt sich das Crotonin erhalten. Es

Digitized by Google

bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse; schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kochendem Alkohol ist es löslich; die Auflösung reagirt alkalisch. Mit Phosphorsäure und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze.

Die Crotonsäure (2. B. S. 127. 581) wird erhalten, wenn man das fette Öl (2. B. S. 126) mit Kalilauge verseift, die Seife mit Weinsteinsäure zersetzt und die wässerige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterwirft. Man erhält so eine Auflösung der festen, äußerst flüchtigen Säure. Sie läßt sich auch aus den zerstossenen Samen geradezu mit Kali verseifen und aus der Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure, durch Destillation gewinnen. Die Crotonsäure ist ölartig, und erstarrt bei —5°. Ihre Eigenschaften sind 2. B. S. 127 beschrieben; nach Caventou soll jedoch die reine Säure nicht scharf seyn, sondern die scharfen Eigenschaften sollen von einem andern Stoff herrühren. Die Crotonsäure macht einen Bestandtheil des officinellen Crotonöls aus.

Cubebin aus Piper Cubeba dargestellt. 1. B. S. 692.

Steer gibt zur Darstellung des reinen Cubebins folgende Vorschrift (Buch. Rep. 20. S. 119): Die von ihrem ätherischen Öl befreiten Cubeben werden durch Alkohol völlig extrahirt und sämmtliche Tinkturen zusammen bis auf ein Viertel abdestillirt. Der Rückstand wird filtrirt und durch fernere Destillation vom Alkohol befreit. Das so erhaltene Harz gesteht nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse, von welcher man auf einem Seihtuch das Weichharz größtentheils abtropfen läßt. Das rückständige harzige Cubebin löst man hierauf im 3—4fachen Gewicht kochenden Alkohol von 0,900 s. G., läßt das von dem Feuer entfernte Gefäß einige Augenblicke ruhig stehen, bis sich alles Harz zu Boden gesetzt hat, decantirt noch heiß und läßt die Auflösung ruhig erkalten, wobei das Cubebin krystallisirt. Man reinigt dasselbe durch nochmaliges Auflösen in starkem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle, wobei man etwas Wasser zusetzt, da das Cubebin aus seiner Auflösung in starkem Alkohol nur grieſicht krystallisirt. Man kann auch das durch Ausziehen der von Öl befreiten Cubeben mit Alkohol erhaltene alkoholische Extract mit Ätzkalilauge behandeln und das gefällte Cubebin mit etwas Wasser abwaschen und wie angegeben weiter reinigen.

Das Cubebin bildet feine und lockere weiße seidenartig glänzende Prismen oder Nadeln, welche in kleinen Partien geruchlos sind, in Masse aber einen schwachen Cubebengeruch besitzen; obgleich sie geschmacklos sind, so zeichnet sich doch die alkoholische Solution des Cubebins durch einen bittern Geschmack aus. In Wasser und kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich, von kochendem Alkohol wird es aber in solcher Menge aufgelöst, daß die Auflösung beim Erkalten zu einer Masse gesteht. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung weiß milchig präcipitirt; in diesem fein zertheilten Zu-

Digitized by Google

stand ist dann das Cubebin auch in kaltem Alkohol leicht löslich; mit Vitriolöl färbt es sich roth.

Das von Mouheim beschriebene Cubebin ist ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Cuprum. 1. B. S. 607. 2. B. S. 914.

Zusatz zu 1. B. S. 611. Braconnot beobachtete, daß eine Auflösung von gleichen Theilen Salmiak und krystallisirtem Grünspan auf Zink, im Momente der Berührung, einen intensiv schwarzen Niederschlag von überaus fein zertheiltem metallischem Kupfer absetzt. Böttcher fand hierauf, daß auch aus Kupfervitriol auf electrochemischem Wege sich ein zarter Kupferstaub darstellen lasse, mit welchem man, so lange er noch feucht ist, die schönsten Osann'schen Kupferabdrücke darstellen kann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 39. S. 175). Man hat nichts weiter nöthig, als eine gesättigte Kupfervitriollauflösung (ohne den geringsten Säurezusatz) mit mehreren Stücken destillirten Zinks so lange zu kochen, bis die Flüssigkeit eine vollkommen wasserhelle Farbe zeigt, was meist schon innerhalb weniger Minuten eingetreten seyn wird. Hierauf entfernt man die nicht gänzlich aufgelösten Zinkpartikel, gießt die wasserklare Flüssigkeit (die schwefelsaure Zinkoxydlösung) von dem präcipitirten Kupferstaub ab, kocht letztern noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus, um die vielleicht noch mechanisch ihm anhängenden Zinktheilchen zu entfernen, bringt ihn aufs Filter, süßt ihn so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr durch salzsauren Baryt getrübt wird, preßt ihn dann schnell zwischen mehrfach zusammengelegtem weichem Fließpapier und trocknet ihn entweder in einer + 60° R. nicht übersteigenden Temperatur oder in einer erwärmten Retorte, durch deren Tubulus man fortwährend einen Strom trocknen Wasserstoffgases streichen läßt und bewahrt dann den so getrockneten Staub in einem wohl verschließbaren Glase auf.

Kupferoxydul. 1. B. S. 611.

Das Oxydul bildet sich beim Glühen von Kupfer, wenn dieses nicht einen viel geringern Durchmesser als eine Linie hat, mag auch die Temperatur die Weißglühhitze erreichen, höchstens entsteht auf der äußeren Fläche ein sehr dünner, kaum wägbarer Überzug von Oxyd, dagegen werden sehr dünne Kupferbleche beim Glühen schnell in Oxyd verwandelt. Beim Glühen eines Stückes Kupfer geht das Oxydul — mit Ausnahme der äußern dünnen Schicht — so lange nicht in Oxyd über, als im Innern noch ein Kern von metallischem Kupfer vorhanden ist. Kupferhammerschlag ist, wie auch die Farbe seines Pulvers beweist, ein Gemenge von Oxyd und Oxydul.

Böttger (Annal. d. Chem. u. Pharm. 39. S. 376) gibt zur Darstellung eines reinen Oxyduls folgende Vorschrift: Man übergieße frisch gefälltes feuchtes Kupferoxydhydrat mit einer Auflösung von Milchzucker, setze etwas kohlensaures Natrum zu und erhitze das Ganze bis zum Sieden. Das Gemisch, die verschiedenartigsten Farbennüancen durchlaufend, gibt nach Verlauf einiger Minuten einen röthlichen oder vielmehr dunkel-

Digitized by Google

orangefarbenen Niederschlag, der sich schnell absetzt, wenn man eine große Menge kaltes Wasser zuschüttet. Gehörig ausgesüßt, getrocknet und geprüft, erweist sich derselbe als chemisch reines Kupferoxydulhydrat. Durch Überschütten mit wässeriger, schwefliger Säure wird das erwähnte Kupferoxydulhydrat augenblicklich in schwefligsaures Kupferoxydul von schön braunrother Farbe verwandelt. Behandelt man das Kupferoxydulhydrat mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich metallisches Kupfer ab und schwefelsaures Kupferoxyd bleibt in Lösung.

Wasserfreies, schön roth aussehendes Kupferoxydul wird erhalten, wenn man ohngefähr 9 Gewichtstheile (im gepreßten feuchten Zustande gewogen) frisch dargestelltes Kupferoxydhydrat (gewonnen durch Eingießen einer gesättigten kalten Kupfervitriollösung in eine kalte Ätzkalilösung und Auspressen und Aussüßen des dabei entstehenden, schön blau aussehenden Niederschlags auf einem Leinwandfilter) mit einer aus 27 Th. Rohrzucker und 60 Th. Wasser bestehenden Auflösung übergießt, so zwar, daß das Kupferoxydhydrat in der Zuckerlösung beim Umschütteln suspendirt ist; dann löst man 18 Th. Ätzkali in 60 Th. Wasser auf, fügt diese Auflösung der vorigen zu, schüttelt das Ganze bei mittlerer Temperatur tüchtig durcheinander und bringt es auf ein Leinwandfilter. Hierbei sieht man eine dunkelblaue Flüssigkeit durchs Filter gehen, aus der sich, beim fortwährenden Umrühren, im Wasserbad erhitzt, ein prachtvoll roth aussehender Niederschlag, wasserfreies Kupferoxydul, ausscheidet, während die Flüssigkeit eine wasserhelle Farbe annimmt. Das gehörig ausgesüßte, zwischen Fließpapier gepreßte und mit Vorsicht getrocknete Oxydul bleibt, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, völlig unverändert. — Auch Mitscherlich (Poggend. Annal. XLIX) hat eine Vorschrift zur Bereitung des Kupferoxyduls gegeben. — Am billigsten wird es erhalten (wenn es sich nicht um absolute Reinheit desselben handelt), wenn man dickere Stücke Kupfer glüht und die entstehende Oxydulschichte durch einen Hammerschlag entfernt.

Zu S. 614. Kohlensaures Kupferoxyd.

Reines, frisch gefälltes, kohlensaures Kupferoxyd wurde mit gewöhnlichem Brunnenwasser ¼ Stunde lang gut umgeschüttelt, dann filtrirt. Durch Blutlauge und Guajakholztinktur, aber nicht durch Schwefelwasserstoffammoniak, ließ sich ein kleiner Kupfergehalt der Flüssigkeit erweisen. Zu mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löst sich weit mehr kohlensaures Kupferoxyd auf (Zahn in den Annal. d. Pharm. XXVIII. S. 111).

Zusatz zu 1. B. S. 615.

Nach Verguin (Journ. d. Pharm. 1841 Juin S. 367) wird aus jeder mit Salzsäure schwach angesäuerten, kupferhaltigen Flüssigkeit das Kupfer deutlich erkennbar metallisch abgeschieden, wenn man die Flüssigkeit auf ein Platinblech bringt und darauf ein kleines Stück Eisenblech so legt, daß es sowohl den Tropfen, als das Platin berührt. Es bildet sich auf der Platinfläche ein Kupferüberzug, der fest anhängt und stets seine eigenthümliche Farbe trägt.

Digitized by Google

Schwefelcyankalium bringt in Kupfersalzlösungen (beide im verdünnten Zustande angewandt) eine zeisiggrüne Farbe hervor, nach längerm Stehen scheidet sich ein weißes Sediment, Kupfersulfocyanür, aus. Dieses löst sich noch feucht ohne Farbe in Ammoniak, an der Luft stehend, wird die Lösung blau und gibt mit Ätzlauge gelbes Kupferoxydulhydrat. Mischt man aber die Salzauflösungen in concentrirter Lösung mit einander, so fällt ein sammtschwarzer Niederschlag heraus, und die überstehende grüne Flüssigkeit ist sauer. Der schwarze Niederschlag ist Kupfersulfocyanid, welcher beim Aussüßen in eine grüne Lösung und in Kupfersulfocyanür zerfällt. In Ammoniak löst sich nur ein geringer Theil desselben mit intensivblauer Farbe, während ein anderer zu einem gelben basischen Salz zersetzt wird.

Verhalten des Kupfers und seiner Oxyde zu Alkalien.

Zusatz zu S. 616.

Kupferstäbe, in eine 1000fach verdünnte Auflösung von Kali oder Natrum gehängt, werden nach längerer Zeit oxydirt. Wird Kalihydrat in einem Tiegel von chemisch reinem Kupfer bei der Glühhitze und dem Zutritt der Luft geschmolzen, und die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, so enthält die Auflösung eine nicht unbedeutende Menge Kupferoxyd. Bleibt die Auflösung aber mit dem ausgeschiedenen Antheil Kupferoxyd in Berührung, so wird sie nach einigen Tagen ganz farblos und enthält kein Oxyd mehr. Auch ganz chemisch reines Kali gibt dieselben Resultate, so daß die Wirkung nicht vom beigemengten kohlens. Kali herrühren kann. Setzt man zu einer Auflösung eines Kupfersalzes Kalilösung im Überschuß, so wird der zuerst gebildete Niederschlag, Oxydhydrat, nachher ganz mit blaulicher Farbe aufgelöst. Werden die Auflösungen aber heiß mit einander gemischt, so bildet sich sogleich braunes Oxyd, welches viel schwerer als das Hydrat in Kali auflöslich ist, auch müssen die Auflösungen gehörig verdünnt seyn, denn im entgegengesetzten Fall wird die Flüssigkeit durch Bildung von Alkalisalz so heiß, daß sich dann braunes Kupferoxyd bildet. Die Auflösung des Oxyds in Ätzkaliflüssigkeit wird durch Kochen nicht im mindesten getrübt, auch scheidet sich durch mehr zugesetztes Wasser das Oxyd nicht aus. Indessen löst sich selbst das geglühte Kupferoxyd durch fortdauerndes Kochen in Kaliflüssigkeit auf, und zwar desto leichter, je concentrirter die Kaliauflösung ist. Kupferoxydul wird ebenfalls von Ätzkalilauge aufgelöst, die Auflösung ist farblos, gibt mit Schwefelwasserstoff eine braune Trübung und nach einiger Zeit einen gleichen Niederschlag (Chodner Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. S. 217).

Stickstoffkupfer erhielt Schröder, als er gut getrocknetes Ammoniakgas über Kupferoxyd leitete, das sich in einer 3 Fuß langen Glasröhre befand, die mit einem pneumatischen Apparat in Verbindung stand. Nach dem Erkalten des Apparats zeigte sich, daß an dem am schwächsten erhitzten Theil der Röhre das Kupferoxyd theilweise in ein grünes Pulver verwandelt war, während sich an dem stärker erhitzten nur reduzirtes Kupfer befand. Als das grüne Pulver in einer Röhre über der Alkoholhampe er-

Digitized by Google

hitzt wurde, trat noch vor der Glühhitze eine schöne Feuererscheinung ein, wobei sich dasselbe unter rascher Entwicklung von Stickgas wieder in metallisches Kupfer verwandelte. Das grüne Pulver gab sich als eine Verbindung von Stickstoff mit Kupfer zu erkennen (Annal. de Chem. et Pharm. XXXVII S. 129).

Schwefelkupfer. 1. B. S. 619.

Beim Erhitzen eines Gemischs von Schwefel und Kupferoxyd erhält man, je nachdem von dem einen oder dem andern Bestandtheil mehr oder weniger angewandt worden ist, ganz verschiedene Zersetzungsprodukte. Ein Gemeng von Schwefel und 0,545 Gr. Kupferoxyd in einer Retorte erhitzt, entwickelte 0,22 Gr. schweflige Säure, und der schwarze Rückstand, vom überschüssigen Schwefel durch Abdestilliren befreit, zeigte sich als aus reinem Schwefelkupfer bestehend, ohne eine Spur eines auflöslichen Kupfersalzes zu enthalten. Wenig Schwefel, mit einem großen Überschuß von Kupferoxyd erhitzt, entwickelt nicht eine Spur schwefliger Säure; die rothbraune zurückgebliebene Masse gibt beim Auslangen in schwefelsaurem Kupferoxyd die ganze Menge an Schwefelsäure, welche sich aus der angewandten Menge des Schwefels bilden konnte; im Rückstand zeigt sich nur Kupferoxydul und Kupferoxyd und kein Schwefelkupfer.

Verzinnung oder Verzinkung des Kupfers.

Zusatz zu S. 620.

Um Kupfer oder Messing mit einer blanken Zinkschicht zu überziehen, gibt Böttger (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIV. S. 84) folgende einfache und leicht ausführbare Vorschrift: Man kocht eine Lösung von Salmiak mit Zinkfeilspähnen oder mit granulirtem Zink, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas entwickeln, und stellt das mit Salzsäure gereinigte Stück Kupfer oder Messing in die kochende Flüssigkeit. Innerhalb weniger Minuten ist es mit spiegelblankem Zink bedeckt, worauf man es sogleich abwäscht und trocknet. Das Zink sitzt so fest, daß es sich mechanisch nur schwierig entfernen läßt. Diese Verzinkung beruht hier ganz auf demselben electrischen Grund, wie die Verzinnung der Stecknadeln. Ohne ungelöstes Zink in der Flüssigkeit findet sie nicht statt. — Böttger (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. S. 171) wendet das leichtlösliche Zinnoxydkali, welches seinen Beobachtungen zufolge, die Eigenschaft hat, durch ein einfaches Volta'sches Element mit großer Leichtigkeit zerlegt zu werden, zum Verzinnen kupferner und messinger Gegenstände auf nassem Wege an. Man bereitet sich durch Kochen von sogenannter Zinnasche und Ätzkalilauge eine Lösung von Zinnoxydkali und wirft dann in diese geraspelte Zinnspäne und blank gebeitzte Kupfer- oder Messingplatten, letztere werden bei fortgesetztem Kochen und vollständiger Berührung mit den Zinnspänen, in wenig Minuten sich mit einer festhaftenden spiegelblanken Zinnschicht überziehen.

Digitized by Google

Curarin.

Eine organische Salzbase, welche im Curara oder Urari, einer Substanz, deren sich die Indianer zum Vergiften der Pfeile bedienen, enthalten ist. Nach Humboldt wird dieses Pfeilgift aus einer zu der Familie der Strychneen gehörenden Liane, in Südamerika Mavacure genannt, gewonnen. Das Curarin wird erhalten, wenn man das gepulverte Curara mit Alkohol heiß extrahirt, den Auszug mit Wasser vermischt, den Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harz abgießt, durch Thierkohle entfärbt und mit Gallustinktur fällt. Der braune Niederschlag, eine Verbindung von Curarin mit Gerbstoff, wird, nach dem Auswaschen, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt und so lange mit krystallisirter Sauerkleesäure versetzt, bis er vollständig aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit, nach Behandlung mit Bittererde von Klee- und Gerbsäure befreit, enthält jetzt das Curarin aufgelöst; sie wird eingedampft, der Rückstand nochmals in Alkohol gelöst und im luftleeren Raum verdunstet, wo das Curarin zurückbleibt.

Das Curarin bildet eine nicht krystallinische, gelbliche, harzartige Masse, die an der Luft zerfließt, bitter schmeckt, alkalisch reagirt, sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther und Terpentinöl löst und mit Salz-, Schwefel- und Essigsäure unkrystallisirbare, neutrale, bitter schmeckende Salze darstellt. Von Gerbstoff wird es gefällt.

Das Curara kann man ohne schädliche Folgen in den Magen bringen; mit einer Wunde in Berührung zieht es aber schon in wenigen Minuten den Tod nach sich. Das Curarin wirkt eben so, nur noch weit giftiger.

Curcumin. 2. B. S. 375.

Das Curcumagelb wird rein dargestellt, wenn man die gepulverte Curcumawurzel zuerst mit kochendem Wasser behandelt; dann mit Alkohol von 0,80 heiß auszieht, den Auszug verdampft, und aus dem Rückstand mittelst kochendem Äther das Curcumin auflöst. Da dasselbe aber noch mit flüchtigem Öl verunreinigt ist, so wird die ätherische Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, die Auflösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das vom Blei getrennte Curcumin neuerdings in kochendem Äther aufgelöst. Durch langsames Verdampfen dieses Auflösungsmittels bleibt das Curcumin ganz rein zurück.

Das Curcumin erscheint in durchscheinenden, nicht krystallinischen Schuppen, die beim Zerreiben ein schön intensiv gelbes Pulver liefern, welches aber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Masse zusammenklebt. In Masse ist es zimmtbraun, beim durchfallenden Licht dunkelroth. Es schmilzt schon bei 40° vollkommen, ist nicht flüchtig, brennt wie Harz, verliert am Sonnenlicht an Intensität der Farbe, die zuletzt ins Gelblichweiße übergeht. Im Wasser ist es nur unbedeutend löslich, dagegen leicht löslich im Alkohol und Äther. Auch concentrirte Säuren, nicht verdünnte, lösen es auf; Sal-

Digitized by Google

petersäure wirkt oxydirend und zersetzend darauf ein. Mit Alkalien bildet es in Wasser sehr leicht lösliche braune Verbindungen, woraus sich der Farbstoff durch Säuren wieder fällen läßt. Borarsäure ändert die Farbe des in Alkohol gelösten Curcumins nicht; beim Abdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Curcumäpapier wird indessen von einer alkoholischen Borarsäure intensiv orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak schön blau wird. Durch Borarlösung wird das Curcumäpapier schwärzlichgrau gefärbt.

Cusparin. In der ächten Angusturarinde enthalten. s. 1. B. S. 666.

Cyan. 1. B. S. 49. Cy_2.

Bildung des Cyans. Zusatz zu S. 49.

Das Cyan kann unter keinerlei Umständen unmittelbar aus seinen Elementen hervorgebracht werden. Seine Bildung erfolgt nur, wenn beide oder das eine oder andere im Verbindungs- oder im Entstehungs-Zustande einander dargeboten werden, und auch dann nur unter der Mitwirkung eines Körpers, der mit dem entstehenden Cyan in Verbindung treten kann, wie dies am angeführten Ort näher entwickelt worden ist. — Ein anderes Beispiel der Bildung von Cyan ist die Verwandlung des ameisensauren Ammoniaks in Cyanwasserstoffsäure und Wasser (s. S. 39). Wird dieses Salz, welches aus $N_2H_6 + C_2H_2O_3 + H_2O$ besteht, in einem Destillationsgefäße bis zu etwa 200° erhitzt, so destillirt es als ein Gemisch von Blausäure und Wasser über, indem sich seine Elemente zu $C_2H_2N_2 + 4H_2O$ umsetzen. Auf der andern Seite entsteht aber (s. S. 18) aus Blausäure und Wasser in Berührung mit Salzsäure, Ammoniak und Ameisensäure.

Darstellung. Zusatz zu S. 667.

Hierbei ist zu starke Hitze zu vermeiden, weil sonst ein Theil Cyan zersetzt und das erhaltene Gas durch Stickgas verunreinigt wird. War das Quecksilbercyanid nicht gehörig getrocknet, so wird das Gas durch eine große Menge Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak verunreinigt. Enthält das Cyanid auch basisches Salz beigemengt, so ist das Cyan durch Kohlensäure und Stickgas verunreinigt. Das Cyanid wird durch die Wärme auch nicht geradeauf in Quecksilber und Cyangas zerlegt, sondern ein Theil des Cyans wird dabei in eine isomerische Varietät, das Paracyan, verwandelt, welche in Gestalt einer schwarzen, porösen, lockern, wie Kohle aussehenden Masse in der Retorte zurückbleibt (s. 2. B. S. 773).

Cyansäure. 1. B. S. 56. 2. B. S. 775.

Formel: C_2N_2O Zeichen: Cy_2O.

Im wasserhaltenden Zustande $Cy_2O + H_2O = C_2N_2H_2O_2$.

Bildung der Cyansäure. Zusatz zu 1. B. S. 56.

Die Cyansäure bildet sich, wie dort angegeben wurde, dann ferner, wenn man wasserfreies kohlensaures Alkali in Cyangas oder mit einem wasserfreien Cyanmetall, z. B. mit Quecksilbercyanid, bis zum schwachen Glühen erhitzt, wodurch man ein geschmolzenes Gemenge von Cyanür und cyansaurem Salz erhält; ferner, wenn die Cyan-Alkalimetalle bei Luftzutritt ge-

Digitized by Google

schmolzen oder mit leicht reduzirbaren Oxyden, mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen vermischt und erhitzt werden; und wenn man in geschmolzenes Kalihydrat so lange Melam, Ammelid oder Ammelin einträgt, als es noch davon aufnimmt. Die geschmolzene klare Masse erstarrt beim Erkalten zu reinem cyansaurem Kali.

Die Darstellung der Cyansäure geschieht auf die im 2. B. S. 775 angegebene Weise, durch Erhitzen der Cyanursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustand dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Cyansäure, sich auch durch Einwirkung der Wärme in diese umsetzend. Die flüssige Cyansäure verwandelt sich von selbst, wie dies schon Seite 776 z. B. erwähnt wurde, in eine weiße feste Substanz, welche Metamorphose sich in wenigen Minuten vollendet, ohne daß der Zutritt von Luft nöthig ist, auch ohne daß sich dabei ein Gas entwickelt, so wie überhaupt kein anderes Produkt gebildet wird. Daraus folgt, daß die Zusammensetzung der weißen unlöslichen Substanz mit der der Cyanursäure identisch seyn müsse, daher sie denn auch den Namen unlösliche Cyanursäure (Cyamelid) erhalten hat.

Das Cyamelid ist eine amorphe, weiße porcellanähnliche Masse, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen verwandelt es sich wieder in liquide Cyansäure. Von Ätzkali wird es unter Entwicklung von Ammoniak zu cyansaurem und cyanursaurem Kali aufgelöst. Mit heißem Vitriolöl bildet es unter Assimilation der Bestandtheile von 2 At. Wasser, Kohlensäure und Ammoniak.

Demnach würde die Cyanursäure durch Destillation in wasserhaltige Cyansäure, diese durch eine freiwillige Metamorphose in unlösliche Cyanursäure, und die unlösliche Cyanursäure dadurch, daß man sie an eine Basis binden und aus dieser Verbindung wieder ausscheiden würde, in gewöhnliche, lösliche Cyanursäure verwandelt werden können.

Von den cyansauren Salzen sind nur wenige bekannt. Sie sind erkennbar an der Eigenschaft, mit stärkern Säuren unter Aufbrausen kohlensaures Gas zu entwickeln, welches von einer Portion unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letztern hat. Die Flüssigkeit entwickelt nachher mit Alkalihydrat Ammoniak. Die cyansauren Salze verwandeln sich, in Wasser aufgelöst, namentlich in der Wärme, schnell in Bicarbonate und abdunstendes Ammoniak. — Cyansaures Silber, mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, erhitzt sich stark und verwandelt sich in Schwefelsilber und in Cyamelid. (Wackenroder in den Annal. d. Chem. u. Pharm. XLV. S. 357).

Cyansaures Kali. Cy_2O, KO.

Dieses Salz entsteht, wie im 1. B. S. 56 bereits erwähnt wurde, wenn in die Auflösung des Ätzkalis Cyangas geleitet wird, wobei die Hälfte des Alkali mit der Hälfte des Cyans ein Cyanür, und die andere Hälfte ein cyansaures Salz bildet, indem die zweite Hälfte des Cyans mit dem Sauerstoff der einen Kalihälfte in Verbindung tritt. — Da das cyansaure

Digitized by Google

Kali eine hohe Temperatur aushalten kann, ohne zersetzt zu werden, so läßt es sich aus wasserfreiem Blutlaugensalz durch Glühen mit Braunstein darstellen. Hierbei wird das Cyankalium durch den Sauerstoff des Superoxyds in cyansaures Kali verwandelt, gerade wie Schwefelkalium, auf ähnliche Weise behandelt, zu schwefelsaurem Kali sich oxydiren würde. Zu starke Hitze muß freilich vermieden werden, denn sonst würde das Cyan des Cyankaliums durch den Sauerstoff des Superoxyds, welches nun zu Oxydul reduzirt würde, in Stickgas und kohlensaures Gas zersetzt und somit kein cyansaures Kali erhalten werden. Liebig gibt zur Bereitung des cyansauren Kalis folgende Vorschrift: Man vermischt sehr innig 6 Theile durch Erhitzen in einem eisernen Gefäß entwässertes Blutlaugensalz mit 2 Th. völlig trocknem kohlensauren Kali und hierauf mit 8 Th. sehr fein geriebenem Braunstein. Dieses Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisensalzen kein Blau mehr gibt. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird auch das Cyan des Eisencyanürs, das sonst verloren gehen würde, als cyansaures Kali erhalten. Die schwarze Masse wird fein gepulvert und mit Alkohol von 80 PC. kochend ausgezogen, wo nach dem Erkalten aus der Flüssigkeit das cyansaure Kali krystallisirt. Der von den Krystallen abgegossene Alkohol kann noch einigemal oder so lange mit der rückständigen Masse gekocht werden, als noch cyansaures Kali von neuem auskrystallisirt. Man wäscht das Salz einigemal auf einem Filter mit kaltem starken Alkohol ab und läßt es bei 100 trocknen. Es muß in vollkommen trocknen und dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil es sich mit Wasser äußerst leicht in Ammoniak und Bicarbonat verwandelt (Wöhler im Handwörterb. der Chemie. 2. B. S. 599).

Das cyansaure Kali krystallisirt in dünnen, durchsichtigen, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Blättchen, die, an feuchter Luft liegend, die vorerwähnte Zersetzung erleiden. Im Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösung fängt sehr bald an, nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmählig gänzlich zersetzt, und zuletzt schießen Krystalle von Kali-Bicarbonat an. Durch Erhitzung geht diese Zersetzung sogleich vor sich. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Der Hitze ausgesetzt, schmilzt es ohne Gewichtsverlust zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten undurchsichtig krystallinisch wird. Wird eine concentrirte Auflösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so fällt saures cyansaures Kali nieder. — Aus dem cyansauren Kali lassen sich die im Wasser löslichen oder unlöslichen cyansauren Salze durch doppelte Verwandtschaft darstellen. So entsteht cyansaures Bleioxyd und cyansaures Silberoxyd, wenn man die Auflösungen des essigsauren Bleioxyds und des salpetersauren Silberoxyds mit einer Auflösung des cyansauren Kali präcipitirt.

Cyansauren Baryt kann man auch erhalten, wenn man Cyangas in Barytwasser leitet, das gebildete Cyanbaryum durch hindurchgeleitetes koh-

Digitized by Google

lensaures Gas zersetzt, und den cyansauren Baryt durch Alkohol niederschlägt.

Cyansaures Ammoniak $Cy_2O, N_2H_6 + Aq.$

Man erhält dieses Salz in aufgelöster Form, wenn man cyansaures Silberoxyd mit einer Auflösung von Salmiak oder cyansaures Bleioxyd mit Ätzammoniak übergießt. Im festen Zustande ist es noch nicht bekannt. Erwärmt man die Auflösung oder läßt sie auch nur freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das cyansaure Ammoniak in krystallisirenden Harnstoff (2. B. S. 684), einen Körper, der dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das cyansaure Ammoniumoxyd (cyansaures Ammoniak, mit so viel Wasser verbunden, daß der Wasserstoff dieses Wassers das Ammoniak in Ammonium, und der Sauerstoff desselben das Ammonium in Oxyd verwandeln kann). In dem Harnstoff lassen sich weder Cyansäure, noch Ammoniak mehr erkennen. — Läßt man den Dampf von Cyansäure in einem trocknen Gefäß mit trocknem Ammoniakgas zusammentreten, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem schneeweißen Pulver, welches wirkliches cyansaures Ammoniak mit Überschuß an Base ist. Es ist im Wasser leicht auflöslich. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt es Ammoniak, sich in Harnstoff umsetzend. Dieselbe Veränderung erleidet es auch in trockner Form allmählig an der Luft, beim Erwärmen sogleich; in Ammoniakgas erhält es sich unverändert.

Eine Verbindung von wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff wird nach Wackenroder (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV. S. 357) erhalten, wenn man trocknes salzsaures Gas über gut getrocknetes cyansaures Kali leitet. Sie zersetzt sich nicht augenblicklich wie die Cyansäure, raucht stark an der Luft und besitzt einen heftigen Geruch, in dem man den der Cyansäure und den der Salzsäure erkennt. In feuchter Luft fangt sie an zu brausen und zu schäumen, indem sie sich in Kohlensäure und Salmiak verwandelt. Mit Wasser zersetzt sie sich unter heftiger Entwicklung von kohlens. Gas. Sie kann angesehen werden als aus 1 At. Cyansäure, 1 At. Wasser und 1 At. Salzsäure bestehend.

Cyanursäure. 2. B. S. 698.

Formel der verwitterten wasserhaltigen Säure: $C_6N_6H_6O_6$.

Die wasserhaltige Cyanursäure hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserhaltige Cyansäure.

Darstellung und Eigenschaften s. 2. B. S. 698.

Beim Erhitzen für sich setzt sie sich geradeauf in wasserhaltige Cyansäure um. 1 At. Cyanursäure verwandelt sich in 3 At. wasserhaltige Cyansäure. Ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung und sublimirt sich. Sie ist nicht giftig.

Die Cyanursäure verhält sich rücksichtlich ihrer Verbindungsverhältnisse gleich der Phosphorsäure, indem sie sich mit 1, 2 und 3 At. Basis verbinden kann; die Wasseratome lassen sich ganz oder theilweise durch Basen-

Digitized by Google

atome ersetzen; sie gehört also zu den dreibasischen Säuren. Die cyanursauren Salze werden durch starke Säuren zersetzt, indem sich die Cyanursäure unverändert ausscheidet.

Knallsäure. Formel: Cy_4O_2.

Über die Bildung der Knallsäure s. 1. B. S. 57.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entsteht auf der einen Seite salpetrige Säure, auf der andern Aldehyd und Kleesäure. Bei Gegenwart von Silberoxyd oder Quecksilberoxydul zerlegen sich 2 At. salpetriger Säure mit 1 At. Äther in dem Alkohol in Wasser und Knallsäure. Leitet man den Dampf der salpetrigen Säure in eine gesättigte Auflösung von Silbersalpeter in Alkohol, so schlägt sich augenblicklich knallsaures Silberoxyd nieder. In ihren Salzen hat die Knallsäure dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die Cyansäure. Versucht man die Knallsäure aus ihren Salzen durch eine andere Säure auszuscheiden, so zersetzt sie sich in Blausäure und in andere, noch wenig untersuchte Produkte. Es scheint übrigens, daß sich die Knallsäure in Cyansäure metamorphosiren könne. Wenn man nemlich durch in Wasser vertheiltes knallsaures Silberoxyd Schwefelwasserstoffgas leitet, so jedoch, daß nicht alles Salz zersetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit den stechenden Geruch der Cyansäure an, gerade wie wenn cyansaures Silberoxyd auf dieselbe Weise behandelt wird. Hier scheint ein Theil des knallsauren Silberoxyds durch den Schwefelwasserstoff in Cyansäure, Schwefelsilber und Wasser zersetzt zu werden. Die Knallsäure läßt sich von einer Basis auf andere übertragen, wobei gewöhnlich Doppelsalze mit 2 Basen gebildet werden. Die knallsauren Salze enthalten entweder zwei Atome fixer Basis (neutrale) oder 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser (saure Salze). Die beiden Atome fixer Basis sind entweder 2 At. eines oder zweier leicht reduzirbarer Metalloxyde, oder 1 At. eines leicht reduzirbaren Metalloxyds und 1 At. Alkali. Knallsaure Salze mit 2 At. eines schwer reduzirbaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Wenn man also zu knallsaurem Silberoxyd ein in Wasser gelöstes Alkali bringt, so wird nur die Hälfte des Silberoxyds durch ein Äquiv. Alkali ersetzt, die andere Hälfte bleibt in der neuen Verbindung. Ebenso wird, wenn man knallsaures Silberoxyd mit Wasser anrührt und ein Metall hineinstellt, dessen Oxyd zu den schwer reduzirbaren gehört, z. B. Zink, ebenfalls die Hälfte des Silberoxyds metallisch ausgeschieden und es entsteht ein knallsaures Salz mit zwei verschiedenen Basen. —

Knallsaures Quecksilberoxydul ist im 1. B. S. 826 beschrieben worden. Ist es mit metallischem Quecksilber verunreinigt, so muß es durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Zum Gebrauch als Entzündungsmittel der Percussionsflinten werden 10 Th. davon mit 30 Wasser auf einem Marmorstein mit einer Pistille von Holz fein zerrieben; der Brei, mit 6 Th. Salpeter vermischt, gibt einen Teig, welcher dann entweder gekörnt oder in kupferne Zündhütchen gefüllt wird.

Digitized by Google

Knallsaures Silberoxyd. 1. B. S. 57.

Formel: $Cy_4O_2 + 2AgO$.

Das knallsaure Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer-, in 36 Th. kochendem völlig löslich, durch Salpetersäure nicht zersetzbar; es explodirt noch leichter als das Queckſilbersalz. Wie ſich die Alkalien gegen das knallſ. Silberoxyd verhalten, iſt ſchon oben angegeben worden, Chlorkalium und Chlorbaryum ſcheiden ebenfalls daraus die Hälfte des Silberoxyds als Chlorſilber ab. Man erhält kryſtalliſirbare Salze mit zwei verſchiedenen Baſen, aus dieſen läßt ſich ſaures knallſaures Silberoxyd durch Salpeterſäure ausſcheiden; es iſt kryſtalliſirbar, leichter löslich als das neutrale. Nur das knallſaure Silberoxyd und Queckſilberoxydul können auf die beſchriebene Weiſe durch Einwirkung der Salpeterſäure auf die im Alkohol gelöſten Silber- und Queckſilberſalze dargeſtellt werden, weil ſie, als ſchwerlösliche Salze, der zerſetzenden Einwirkung der Salpeterſäure widerſtehen.

Cyanäthyl, Cyanwaſſerſtoffäther, Cyannaphtha.

Formel: $C_4H_{10}Cy_2$.

Darſtellung und Eigenſchaften ſ. 2. B. S. 92 unter dem Namen Hydrocyannaphtha.

Die Cyannaphtha wird auch erhalten, wenn man gleiche Theile Cyankalium und ſchwefelſaures Äthyloxydkali (weinſchwefelſaures Kali) im trocknen Zuſtande bei gelinde ſteigender Wärme deſtillirt. Sie wird durch Queckſilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt. Bei der Bildung des Cyanäthyls zerlegt ſich das Äthyloxyd des ſchwefelſauren Äthyloxyds mit dem Cyankalium in Kali, das an die Schwefelſäure tritt, und in Äthylcyanür, welches überdeſtillirt.

Anderweitige Verbindungen des Cyans ſind folgende:

Cyanchlorid (Chlorcyan), Cyanbromid (Bromcyan), Cyanjodid (Jodcyan), die im 2. B. S. 773—775 beſchrieben worden ſind. — Chlorcyanwaſſerſtoffſäure $= C_2N_2Cl_{10} + H_4$ iſt ein Zerſetzungsprodukt des knallſauren Silberoxyds durch Salzſäure. Sie beſitzt einen ſauren beißenden, ſüßlichen Geſchmack, ſchlägt aus Silberſalzen kein Chlorſilber nieder und wird beim Erhitzen in kohlenſaures Gas und anderweitige Produkte zerlegt.

Schwefelcyan und Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure ſ. 1. B. S. 58 u. 2. B. S. 105.

Das Schwefelcyan Cy_2S_2 iſt auflöslich in Vitriolöl, wird aber daraus durch Waſſer wieder gefällt: von Salpeterſäure wird es zerſetzt; in Schwefelwaſſerſtoffſchwefelkalium iſt es leicht löslich; beim Erhitzen zerfällt es in Schwefelkohlenſtoff, Schwefel und Melon.

Nach Parnell (Annal. der Chem. u. Pharm. XXXI. S. 198) enthält das durch Zerſetzung einer Löſung von Schwefelcyankalium erhaltene Schwefelcyan ſtets Waſſerſtoff.

Werden 3 Th. Schwefelcyan mit 4 Th. Kali und 20 Th. Waſſer di-

Digitized by Google

gerirt, so löst sich eine Portion sogleich, und die andere beim gelinden Erwärmen mit röthlichgelber Farbe auf.

Säuren schlagen aus der Auflösung ein Gemenge von Thiocyanwasserstoffsäure und einer braunen, fast schwarzen Substanz nieder. Diese neue Säure ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver von stark bitterm und scharfem Geschmack, sie ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter in kochendem, so wie in Alkohol und Holzgeist. (Über das Weitere muß ich auf die Originalabhandlung selbst verweisen.)

Auch Liebig macht zu den Versuchen von Parnell die Bemerkung, daß die Zusammensetzung des Schwefelcyans nicht constant zu seyn scheine, was durch die zersetzende Wirkung des Chlors bei Gegenwart von Wasser sich leicht erkläre. Am reinsten wird es erhalten, wenn es in Vitriolöl gelöst und aus der Lösung wieder durch Wasser gefällt wird. Wird das Schwefelcyan in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gelöst und die Lösung mit einer Säure versetzt, so entsteht ein gelblichweißer, schleimiger Niederschlag, dessen Schwefelgehalt von dem des Schwefelcyans sehr abweicht; es scheint sich dabei Melonkalium und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium zu bilden.

Die Schwefelblausäure $= 2CyS + H_2$ findet sich in den Samen und Blüthen der Cruciferen, vorzüglich in den Senfsamen. Die Bereitung derselben ist am angeführten Ort angegeben worden. Man erhält sie auch, wenn man Schwefelcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit einen Bleigehalt behält, den man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure entfernt, oder man vertheilt Schwefelcyansilber in dem 10fachen Volum Wasser und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff. — Die Schwefelblausäure kann nicht ohne Wasser bestehen, sie zersetzt sich beim Zutritt der Luft und beim Erwärmen sehr leicht in mannichfaltige Produkte, worunter eines sich als ein zitronengelbes, im Wasser unlösliches Pulver in der Säure absetzt. Vorzüglich leicht wird sie durch Chlor und Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefelcyan zersetzt.

Durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und Abdampfen der erhaltenen Flüssigkeit erhält man schwefelcyanwasserstoffsaures Ammoniak (Schwefelcyan-Ammonium) als eine zerfließliche Salzmasse, die sich in höherer Temperatur in Ammoniakgas, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Melam zerlegt. Schwefelcyanammonium entsteht ebenfalls beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist.

Die Schwefelwasserstoffsäure muß als eine dem Hydrat der Cyansäure proportionale Verbindung betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff der letztern ersetzt ist durch seine Äquivalente von Schwefel. Bei ihrem Zusammenbringen mit den Metalloxyden wird ihr Wasserstoff, der sich mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser verbindet, durch ein Äquiv. Metall ersetzt, und es werden Schwefelcyanmetalle gebildet. — Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefelcyan werden durch Glühen in verschlossenem

Digitized by Google

Raum nicht zersetzt; bei Gegenwart von Sauerstoff verwandeln sie sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in cyan- und schwefelsaure Salze. Die Verbindungen mit den schweren Metallen dagegen liefern in der Glühhitze Schwefelmetalle, Melam, Schwefelkohlenstoff und Schwefel.

Schwefelcyankalium s. 1. B. S. 58. 2. B. S. 775.

Formel: 2Cy S + K.

Schwefelcyanblei wird durch Vermischen concentrirter Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd und Schwefelcyankalium dargestellt. Gelbe, undurchsichtige, glänzende Krystalle, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden in Schwefelcyanwasserstoffsäure und in basisches Schwefelcyanblei. Letzteres fällt beim Vermischen einer Auflösung von Schwefelcyankalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd als ein gelblichweißes, im Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver nieder.

Wie schon S. 58 1. B. erwähnt wurde, ist die ausgezeichnetste Eigenschaft der Schwefelcyanwasserstoffsäure und des Kalisalzes die, daß sie mit neutralen Eisenoxydsalzen, selbst noch bei sehr großen Verdünnungen, eine blutrothe Färbung (keinen Niederschlag) geben. Diese Eigenschaft hat die Schwefelblausäure jedoch mit der Mekonsäure und gewissermassen auch mit der Essigsäure gemein; von ersterer unterscheidet sie sich dadurch, daß sie durch Barytsalze nicht gefällt wird; von der Essigsäure durch ihre Reaktion gegen eine Lösung, die schwefelsaures Eisenoxydul neben schwefelsaurem Kupferoxyd enthält; sie gibt nemlich damit einen weißen, körnigen Niederschlag von Kupferschwefelcyanür.

Cyan und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich mit einander zu Cyanschwefelwasserstoff und zwar in zwei Verhältnissen. Die eine dieser Verbindungen ist eine krystallisirte gelbe Substanz, die andere eine krystallisirte orangerothe. Die Bereitungsmethode dieser Verbindungen besteht darin, daß man beide Gase gleichzeitig in Alkohol (oder Wasser, worin sie sich jedoch schwieriger bilden) leitet. Waltet Cyan vor, so erhält man die gelbe, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff erhält man die rothe Verbindung. Die gelbe Verbindung bildet sich inzwischen immer zuerst, und sie verwandelt sich nachher durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff in die rothe.

Cyanbenzoyl s. 1. B. S. 51.

Die Zersetzungsprodukte des Cyans sind im 2. B. S. 773 beschrieben worden.

Zusatz zu S. 23 d. B.

Aus der Abhandlung über Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferridcyanwasserstoffsäure und Ferridcyankalium von Posselt in den Annal. d. Chemie u. Pharm. XLII. S. 163 habe ich noch folgendes nachzutragen: Die Methode des Verfassers, die Ferrocyanwasserstoffsäure (Eisenblausäure) rein darzustellen, beruht auf der Unlöslichkeit der Säure in Äther. Schüttelt man eine concentrirte wässerige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Äther, so scheidet sich die Säure unmittelbar aus, und

Digitized by Google

kann durch Filtriren von der Lauge getrennt werden. Man kann auch auf eine noch einfachere Weise verfahren, wenn man sich eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz in ausgekochtem Wasser bereitet, sie bei Abschluß der Luft vollständig erkalten läßt; sie sodann mit ebenfalls luftfreier Salzsäure im Überschuß mischt und dieses Gemisch mit Äther behandelt. Nach einiger Zeit scheidet sich die im Äther suspendirte Säure von dem mit Äther gesättigten Wasser ab und schwimmt obenauf. Das Wasser wird mittelst eines Stechhebers entfernt, die breiartige Masse auf ein Filter gebracht, mit einer Mischung von Alkohol und Äther ausgewaschen und sodann zwischen Fließpapier gepreßt. Die Säure wird in Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, aufgelöst, die Auflösung wieder mit Äther geschüttelt und wie angegeben verfahren. Aus der Auflösung in Alkohol krystallisirt die Säure vorzüglich schön in blendend weißen Blättchen. Nach dem Pressen und Trocknen stellt sie ein gelblich weißes oder bläulich gefärbtes Pulver dar. Ist sie ganz trocken, so kann sie längere Zeit an der Luft liegen, ohne sich zu verändern. Im feuchten Zustand geht die Zersetzung schneller von statten, die Säure, sich allmählig bläuend, verwandelt sich nach und nach ganz in Berlinerblau. — Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter heftigem Aufbrausen und zersetzt sich mit Quecksilberoxyd in der Hitze in Blausäure und in Eisencyanür, welches sich auf Kosten eines Theils des Quecksilberoxyds höher oxydirt unter Abscheidung von metallischem Quecksilber; die Blausäure bildet mit dem Quecksilberoxyd Cyanquecksilber.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure (rothe Eisenblausäure) setzt bei längerem Stehen ihrer wässerigen Lösung ein hellblaues krystallinisches Pulver ab. Beim Kochen der Auflösung ist der Niederschlag von sammtgrüner Farbe, und zuletzt wird alle Säure in Blausäure und einen schön dunkelgrün gefärbten Präcipitat zerlegt. — **Ferridcyankalium** (Kaliumeisencyanid) wird gleich bei der ersten Krystallisation in reinen und schönen Krystallen erhalten, wenn man Chlor durch eine sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz leitet, sobald die Oxydation vollständig stattgefunden hat abdampft, und zu der kochenden, bis zum Krystallpunkt verdunsteten Flüssigkeit einige Tropfen Ätzkalis zusetzt. Der grüne Körper wird hierdurch zersetzt. Der grüne Körper wird hierdurch zersetzt und Eisenoxyd flockig abgeschieden. Ist dieser Punkt eingetreten, so muß man sich hüten, mehr Kali zuzusetzen, weil sonst das Ferridcyankalium in Ferrocyankalium übergeführt wird. Man filtrirt heiß vom gebildeten Eisenoxyd ab, und läßt die dunkelpurpurroth gefärbte Flüssigkeit sehr langsam erkalten, wo sich dann eine sehr schöne Krystallisation des Salzes bilden wird.

Cyanzink. 2. B. S. 726.

Zu den Eigenschaften des Cyanzinks gehört auch die, mit Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Cyanzink löst sich in alkalischen Cyanüren; die Doppelsalze können aber auch hervorgebracht werden durch Vermischung der alkalischen Cyanüre mit kohlensaurem oder einem andern

Digitized by Google

Zinksalz, so lange man bemerkt, daß das Cyanzink sich wieder auflöst, worauf das Doppelsalz sich durch Verdunsten ausscheidet. Ätzammoniak löst Cyanzink auf und setzt darauf bald das Doppelsalz ab.

Cytisin. In den Früchten des Bohnenbaums (Cytisus Laburnum) enthalten. Soll mit dem in den Sennesblättern enthaltenen Cathartin identisch seyn.

Daphnin. 1. B. S. 722.

Daturin. 1. B. S. 753.

Wird das Daturin aus seinen sauren Auflösungen durch ein Alkali gefällt, so scheidet es sich in weißen Flocken aus, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klümpchen zusammenballen. Jodtinktur bewirkt in der wässerigen Lösung kermesartige Verdickung, Gallustinktur fällt sie in weißen Flocken, auch Goldauflösung fällt sie stark weißlich. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Daturin ohne Färbung auf; beim Erhitzen findet bei Anwendung der letztern Säure Schwärzung statt. Reine Alkalien zersetzen das Daturin in der Wärme, wie das Atropin, unter Entwicklung von Ammoniak.

Die Daturinsalze erhält man durch unmittelbares Auflösen des Daturins in verdünnten Säuren und Verdampfen der Auflösung in gelinder Wärme.

Delphinin.

Darstellung und Eigenschaften s. 1. B. S. 751.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Delphinin, bei 150—160° wirkt es aber zersetzend ein. Es entsteht Salzsäure und eine grüne, leicht zerreibliche Masse, welche sich theilweise in Alkohol und Äther löst. Salpetersäure zerstört das Delphinin in der Wärme, es in bitteres und saures Salz verwandelnd. Schwefelsäure, die es anfangs roth färbt, verkohlt es später.

Dextrin 1. B. S. 334. 2. B. S. 845.

Das Dextrin ist dem Stärkmehl, so wie den übrigen Gummiarten, isomer, es bildet sich auf die im 1. B. S. 334 angegebene Weise. Man erhält es am leichtesten, wenn man in Kleister verwandeltes Stärkmehl (100 Th.) mit einem warmen Auszug von (5 Th.) Gerstenmalz einer Temperatur von 60—65 aussetzt. Sehr rasch verliert die Mischung ihre kleisterartige Beschaffenheit und wird schleimig; sobald die Flüssigkeit von Jodauflösung nicht mehr gefärbt wird, ist die Umwandlung als vollendet anzusehen. Je nach der Menge des angewendeten Malzes und der Dauer der Digestion hat man in der Flüssigkeit mehr oder weniger Zucker. Setzt man der Mischung Hefe zu, so geht die Flüssigkeit in Gährung über, aller Zucker verschwindet und in der schleimigen Flüssigkeit bleibt das Dextrin zurück. In diesem Zustand ist es im Bier enthalten, was seine schleimige Beschaffenheit davon erhält. Aus dem trocknen Dextrin läßt sich durch Alkohol der noch beigemengte Zucker entziehen. Die Mischung von Dextrin und Zucker

Digitized by Google

wird durch Gerbsäure, durch Galläpfeltinktur, durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, durch Jod nicht blau gefärbt. In einem warmen Luftstrom getrocknet stellt das Dextrin eine nicht krystallinische Masse dar von 1,23 sp. Gew., die sich von dem arabischen Gummi wesentlich durch die Leichtigkeit unterscheidet, mit welcher sie durch verdünnte Schwefelsäure und einen warmen Malzauszug vollständig in Zucker übergeführt werden kann; sie liefert ferner, mit Salpetersäure behandelt, keine Schleimsäure. Die mit Ätzkali versetzte Auflösung von Dextrin läßt sich mit verdünnter Kupfervitriollösung vermischen, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Man erhält eine tief blaugefärbte Flüssigkeit, die, auf 85° erwärmt, rothes Kupferoxydul unter Entfärbung absetzt, welches sich in Salzsäure vollständig löst. Eine Gummiauflösung gibt mit einer mit Ätzkali versetzten Kupfervitriollösung sogleich einen blauen Niederschlag, welcher sich nicht in alkalischem Wasser, wohl aber in reinem Wasser, löst und eine wirkliche Verbindung von Gummi mit Kupferoxyd ist. Ebenso verhalten sich Stärkmehl und die Schleime. Wird der Gummilösung etwas Dextrin, oder der Dextrinlösung etwas Gummi zugesetzt, so entsteht neben dem Niederschlag, welchen Gummi erzeugt, noch eine blaue, durch das Dextrin hervorgebrachte Flüssigkeit.

Dextrin ist demnach eine von dem Gummi durchaus verschiedene Substanz; durch das genannte Verfahren geht hervor, daß im arabischen Gummi und andern Gummiarten kein Dextrin vorhanden ist; ferner, daß bei der Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin mittelst Säuren oder auch mittelst Diastase vor der Traubenzuckerbildung kein Gummi als Zwischenprodukt gebildet wird, wie im 1. B. S. 334. unrichtigerweise angegeben worden ist.

Das Dextrin löst sich leicht in Alkohol von 30 ℗. Alkoholgehalt, es ist unlöslich in 80procentigem. Eine bei 24° gesättigte Auflösung von Dextrin in 56procentigem Alkohol setzt beim Abkühlen wasserhaltiges Dextrin in der Form eines Syrups ab, diese Auflösung wird durch die essigsauren Bleisalze nicht getrübt; versetzt man hingegen eine wässerige Dextrinauflösung mit Ammoniak und mischt sie mit Bleiextract, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Dextrin mit Bleioxyd enthält.

Diastace s. 1. B. S. 334. 2. B. S. 49.

Digitalin s. 1. B. S. 693.

Didymium, ein von Mosander neu entdecktes Metall, dessen Oxyd, die Yttererde, Ceroxyd und Lanthanoxyd stets begleitend, die Ursache der bekannten rosenrothen Farbe ihrer Salze ist, sich aber nur schwierig von ihnen trennen läßt, da es mit ihnen ganz einerlei Fällungs- und Lösungsmittel hat. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 44. S. 125).

Diosmin. Ein in den Buccoblättern enthaltener eigenthümlicher, sich dem Kathartin, Bryonin und Colocynthin anreihender Stoff. Es ist eine

Digitized by Google

sehr zähe, klebrige Materie, dem peruvianischen Balsam ähnlich, so daß man es in dünne Fäden ziehen kann. Es hat denselben Geruch wie die Blätter, nur etwas schwächer, der Geschmack ist stechend, etwas bitter. Die Buccoblätter enthalten, ausser dem Diosmin, noch ein ätherisches Öl von gelblichgrüner Farbe und ein Halbharz zu vorwaltenden Bestandtheilen.

Draconin. 2. B. S. 385.

Eiweisstoff s. Proteinverbindungen.

Elaën, ein Destillationsprodukt der fetten Säuren, Elaeopten, der flüssige Antheil der ätherischen Öle, Elaidin und Elaidinsäure, Produkte durch Einwirkung der Salpetersäure auf eintrocknende Öle entstanden, und Elain (Olein), der flüssige Antheil der fetten Öle, sind bei den Artikeln Öle und Fette näher betrachtet worden (s. im 2. B. S. 130, 168, 961, 959).

Elaterin. 1. B. S. 695.

Formel: $C_{20}H_{28}O_5$.

Bird (Repert. 22. S. 225) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung des Elaterins: Man zieht das Elaterium mit kochendem Alkohol aus, und dampft die filtrirte lebhaft grüne Tinktur zur Trockne ab. Dieses alkoholische Extract behandelt man hierauf mit einer verdünnten Kalilauge, welche das Chlorophyll nebst extractiven Theilen auflöst, während das Elaterin in Gestalt eines weißen und krystallinischen Pulvers zurückbleibt, welches man durch Auflösen in kochendem Alkohol reinigt, aus welcher Lösung es beim Erkalten in Prismen herauskrystallisirt.

Zwenger (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLIII. S. 359) stellte das Elaterin durch Auskochen des Elateriums mit absolutem Alkohol, Eindampfen der filtrirten Lösung auf die Hälfte, Fällen durch Wasser, Ausziehung des Farbstoffs aus dem Niederschlag durch Äther und mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol dar. Es bildete dann farblose, glänzende sechsseitige Tafeln.

Zu den im 1. B. S. 695 beschriebenen Eigenschaften des Elaterins ist nun noch folgendes hinzuzufügen: Das Elaterin schmilzt gerade bei 200°, vor dem Schmelzen wird es gelb und bildet geschmolzen eine durchsichtige, gelblich gefärbte unkrystallinische Masse, die beim Erkalten Risse bekommt. Durch das Schmelzen verliert es nichts an Gewicht. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich und entwickelt weiße, etwas stechend riechende Dämpfe, die, angezündet, mit rußender Flamme brennen. Vitriolöl löst es mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt daraus eine dunkelbraune Materie, rauchende Salpeters. löst es leicht, durch Zusatz von Wasser wird es vollkommen unverändert wieder abgeschieden. Von Salzsäure wird es gar nicht gelöst. Mit Basen scheint es nicht sich verbinden zu können; man erhält zwar Niederschläge, wenn man z. B. zu einer Auflösung von Silbersalpeter oder Bleizucker eine alkoholische Auflösung des Elaterins bringt, diese Niederschläge sind aber nichts anderes, als Elaterin, gefällt durch das

Digitized by Google

Wasser der Auflösungen der Salze; aus den alkoholischen Auflösungen dieser Salze erfolgt kein Niederschlag.

Emetine. 1. B. S. 710.

Das Extract. ipecac. ist in der französischen Pharmacop. unter dem Namen Emetina medicinalis (oder braunes Emetin) aufgenommen worden. Magendie hat ein gefärbtes Emetin als Arzneimittel aufgeführt, welches sich durch eine größere Reinheit von dem franz. Präparat unterscheidet. Der gepulverten Ipecacuanha wird zuerst durch Äther der fettartige Stoff, von dem ihr widriger Geruch herrührt, entzogen, dann wird sie mehreremale mit Alkohol ausgezogen, hierauf werden die alkoholischen Auszüge im Wasserbade abgedampft und der Rückstand wieder in kaltem Wasser aufgelöst. Derselbe verliert hierdurch Wachs und ein wenig fettige Substanz, die ihm noch anhingen, und es bleibt nun nichts mehr übrig, als ihn (zur Beseitigung der in der Brechwurz in geringer Menge vorhandenen Säure, nach Pelletier vermuthlich Gallussäure) über kohlensaure Bittererde mazeriren zu lassen, dann wieder in Alkohol aufzulösen und zur Trockenheit abzurauchen.

Aus dem unreinen Emetin kann nun nach den im 1. B. S. 710 gegebenen Vorschriften das reine Emetin dargestellt werden.

Aus Chiococca racemosa hat Brandes eine organische Base dargestellt, die nach v. Santen mit dem Emetin identisch ist. Das aus Viola odorata dargestellte Violin soll jedoch von dem Emetin verschieden seyn.

Emplastra.

Emplastr. adhaesivum. Englisches Pflaster. Zusatz zu 1. B. S. 410.

Liston (B. Rep. 27. S. 410) bereitet ein durchsichtiges Hausenblasenpflaster auf folgende Weise: Eine Unze zerschnittene Hausenblasen weicht man zuerst mit 2 Unzen Wasser ein; nach ein paar Stunden fügt man 3½ Unzen rectifizirten Alkohol nebst 1½ Unze Wasser hinzu, läßt das Ganze einige Minuten lang in kochendem Wasser stehen und streicht diese Auflösung noch warm mittelst eines flachen Pinsels auf ausgespanntem Wachstaffent gleichmäßig auf. Nach dem Trocknen streicht man eine zweite Schicht in kreuzender Richtung auf, dieß 3 bis 4mal wiederholend. Die letzte Schicht macht man, nachdem die Hausenblasenlösung mit Wasser und Alkohol noch mehr verdünnt ist. Tischlerleim kann die Hausenblase für diesen Zweck nicht ersetzen.

Nimmt man statt Wachstaffent Goldschlägerhäutchen, oder die Haut, die man erhält, wenn das Peritonaeum vom coecum des Ochsens abgezogen, und nach Art der Goldschlägerhäutchen zubereitet wird, so erhält man ein noch vorzüglicheres Heftpflaster, welches auf der Oberhaut noch fester anklebt, als irgend ein anderes.

Emplastrum Cerussae. 1. B. S. 623. 2. B. S. 916.

Schon Pfaff hat die Beobachtung gemacht, daß das reine, von allem essigs. Bleisalz freie, kohlensaure Bleioxyd mit Ölen kein Pflaster gibt.

Digitized by Google

Wittstein (B. Repert. 15. S. 362) hat diese Angabe bestätigt. Er kochte 4½ Unze kohlens. Bleioxyd, welches bei der Darstellung des essigsauren Kalis (aus Bleizucker und kohlensaurem Kali) erhalten war, mit 8 Unzen Baumöl unter bisweiligem Zutröpfeln von Wasser. Nach 5 Stunden hatte sich kein Pflaster gebildet, die Masse war grau und zeigte erkaltet die Cerat-Consistenz. Eine geringe Einwirkung schien also stattgefunden zu haben. Etwas davon, unter Wasser geknetet, wurde sogleich wieder schmierig und klebte stark an den Fingern, ohne eine bildsame Paste zu geben. Selbst durch ein nochmaliges Kochen der Masse unter Zusatz von etwas Essigsäure konnte kein brauchbares Pflaster erzielt werden.

Emplastrum Conii maculati, Empl. Cantharid. ordinar., Empl. Hyoscyami, Empl. Meliloti etc. werden gewöhnlich malarirt und in Stangen ausgerollt, man weiß, was das für ein unangenehmes Geschäft ist, Wasser darf man keines dazunehmen, weil die Pflaster bald schimmeln, und Öl ist eine Schmiererei. Häule (B. Rep. 17. S. 395) gießt daher diese Pflaster in Kapseln aus, wobei man nur den Grad zu beobachten hat, der nöthig ist, um nach dem Ausgießen die Abscheidung eines Theil Wachs auf der Oberfläche zu verhindern, um eine gleichförmige Pflastermasse zu erhalten. Ein solches Pflaster hält sich sehr lange in gutem Zustande und läßt sich gut streichen.

Emulsin s. 2. B. S. 42. 955.

Ergotin s. 1. B. S. 746.

Eupatorin in Eupatorium cannabinum von Righini aufgefunden. Wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser extrahirt, durch Kalkhydrat gefällt; den Niederschlag setzt man der Luft aus, wodurch die Kalkerde kohlensauer wird, und digerirt ihn alsdann mehrere Tage mit Alkohol, filtrirt, und beim Verdunsten bleibt weißes, bitterschmeckendes Eupatorin zurück. Dieses ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, und gibt mit Schwefelsäure ein Salz, welches in seidenglänzenden Nadeln krystallirt.

Esenbeckin in Esenbeckia febrifuga von Buchner aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, mit Bittererde gefällt und der Niederschlag mit kochendem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten der Auflösung bleibt das Esenbeckin als eine schillernde Masse zurück; es schmeckt bitter wie Chinin, ist in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich, gibt mit Schwefelsäure und Essigsäure leichtlösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfeltinktur fällbare, sehr bittere Salze und entwickelt bei der trocknen Destillation viel Ammoniak. Nach R. v. Esenbeck ist die an Essigsäure gebundene Substanz schwachsauer, schmeckt bitter, eckelerregend, ist in Wasser und Alkohol löslich, und wird stark durch Gallustinktur, schwach flockig durch Ammoniak gefällt.

Euphorbiin. 2. B. S. 484.

Euphorbiasäure hat Riegel (Jahrb. f. pr. Pharm. 6. S. 165) in Euphorbia Cyparissias entdeckt. Die von der Wurzel und den festen

Digitized by Google

Stengeltheilen befreite, blühende Pflanze wird mit etwas verdünnter Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepreßt, erwärmt und filtrirt. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, von dem Niederschlag abfiltrirt, durch Verdampfen eingeengt, mit Salpetersäure angesäuert und noch heiß mit Bleisalpeter versetzt. Nach dem Erkalten findet man euphorbiasaures Bleioxyd in Krystallen abgeschieden, die man mit etwas kaltem Wasser abspühlt, dann in kochendem auflöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der von dem Schwefelblei abfiltrirten und mit thierischer Kohle behandelten Flüssigkeit scheidet sich beim langsamen Verdunsten die Säure in ziemlich weißen, nadelförmigen Krystallen oder warzigen Gruppen aus. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt sauer, ist leichtlöslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol; sie gibt mit Kali ein in weißen tafelförmigen Krystallen anschießendes etwas zerfließliches Salz und mit Natrum und Ammoniak ebenfalls leicht lösliche, krystallinische Verbindungen. Auch Spuren einer Pflanzenbase glaubte Riegel in der durch Bleisalz von der Säure und durch Schwefelwasserstoff von dem Blei befreiten Flüssigkeit wahrgenommen zu haben.

Eupion. 2. B. S. 267. Formel: CH_2.

Nach der Untersuchung von Heß ist das Eupion ein Produkt der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure auf Brandöle. Das spec. Gew. und der Siedpunkt des Eupions ist abhängig von dem Siedpunkt und spec. Gewicht des Öls, welches zur Darstellung des Eupions angewandt wurde. Auch das Petroleum scheint auf gleiche Weise in Eupion übergeführt zu werden.

Extracta.

Zusatz zu 1. B. S. 637. (s. Mohr in Liebigs Annalen 31. B. S. 295 und Buchners Repert. 19. B. S. 1).

A) Wässerige Extracte. Bekanntlich werden diese Extracte auf 3 verschiedene Arten erhalten, nemlich durch Maceration mit kaltem Wasser, durch Infusion mit lauwarmem und kochendem Wasser und durch Auskochen. Jede einzelne Methode ist für manche Extracte zu empfehlen, für andere zu verwerfen. Die Maceration mit kaltem Wasser löst die auflöslichen Theile weder schnell genug, noch vollständig auf, und erfordert eine größere Menge des Auflösungsmittels, daher die Zahl dieser Extracte nur klein ist. Am gewöhnlichsten war sonst das Auskochen, allein diese Methode hat den Umstand gegen sich, daß sie immer eine große Menge Wasser erfordert um das Anbrennen zu verhüten, welche Wassermenge beim anhaltenden Abdampfen auf das Extract nachtheilig einwirkt, sowohl durch Zersetzung, als auch durch Ausscheidung, die durch Einwirkung von Wärme und Luft zugleich erfolgt. Indessen ist das Kochen in den meisten Fällen zu entbehren, da die meisten Stoffe schon durch Infusion genügend erschöpft werden können. Bei den Extracten, die mit lauwarmem Wasser bereitet werden sollen, ist warmes Wasser von 40—45° anzuwenden. Das Auflösliche wird leichter aufgenommen als durch kaltes Wasser und großer Schleingehalt, der durch kochendes Wasser ausgezogen würde, vermieden. Die meisten Extracte werden zweck-

Digitized by Google

mäßig durch Infusion mit kochendem Wasser, wie auch im 1. B. S. 639 angegeben worden ist, bereitet. Die Vortheile, welche diese Methode darbietet, sind folgende: der Pflanzenstoff wird mit der geringsten Wassermenge ausgezogen, man hat kein Anbrennen zu befürchten; es können geräumige hölzerne Gefäße zur Extraction verwendet werden; die concentrirten Flüssigkeiten werden leichter zur Extractform gebracht und bewirken kein Verderben des Extracts. Diese Methode ist der Ausziehung in der Real'schen Presse oder in irgend einem Verdrängungsapparate bei weitem vorzuziehen. Mohr ist nehmlich zu dem Resultat gelangt, daß man bei der Verdrängungsmethode immer eine größere Menge Wassers nöthig habe, und daß gegen das Ende zu sehr dünne Flüssigkeiten erhalten werden. Kräuter, welche so lange mit Wasser ausgezogen wurden, daß dieses nicht einmal gefärbt durchlief, gaben beim nachherigen starken Pressen noch gefärbte und schmeckende Flüssigkeiten. Es ist jedoch bei der Infundirmethode zu beobachten, daß man die auszuziehende Substanz vorhero mit kaltem Wasser anfeuchtet, damit der Eiweißstoff durch das nachher aufzugiessende heiße Wasser nicht gerinnt und das Aufschließen der Pflanze dadurch nicht verhindert werde.

Bei den Extracten, die aus dem Saft der Pflanzen bereitet werden, befolgt man 2 Methoden. Diejenigen Extracte, die man durchs Abdampfen des Saftes auf die im 1. B. S. 643 angegebene Weise bekommt, sind zwar, bei gehöriger Aufmerksamkeit, von vorzüglicher Güte, allein sie sind dem Verderben bald unterworfen, indem die eiweißartige Substanz in Fäulniß übergeht, es entsteht Schimmel, es entwickelt sich Ammoniak und endlich erfolgt eine totale Zersetzung des Extracts. Die 2te Methode hat die Pr. Pharmacop. aufgenommen, sie ist im 1. B. S. 643 beschrieben. Ein solches Extract enthält alles, was Wasser und Alkohol auflösen kann, mithin enthalten sie auch Gummi, Zucker, Schleim und Chlorophyll. Es ist ausgezeichnet durch die schöne grüne Farbe, welche das Chlorophyll dem Extract ertheilt. Allein dieses Auszeichnende ist ganz unnütz und ein Ballast, den selbst die mit der Faecula dargestellten Extracte nicht haben. Will man die schöne grüne Farbe recht grell haben, so gebrauche man nur den kleinen Kunstgriff, die ausgepreßten Kräuter, auf Sieben ausgebreitet, etwas abtrocknen zu lassen und den Alkoholaufguß zu erwärmen (man s. auch 2. B. S. 918). Preßt man die Kräuter schwach aus und wendet man nicht die gehörige Menge Alkohol an, so kann man kein grünes, aber wohl ein gutes Extract erhalten. Der frisch ausgepreßte Saft einer narkotischen Pflanze ist trüb und von grüner Farbe. Die grünliche Farbe rührt von einem grünen Absatz her, der durch Filtriren entfernt werden kann. Der Saft, jetzt braun erscheinend, hat auf dem Filter ein grünes Sediment hinterlassen, welches mit Alkohol gekocht eine grüne Tinktur von Chlorophyll gibt und weiße Flecken von Eiweiß zurückläßt. Das Sediment, demnach aus Eiweißstoff und Chlorophyll bestehend, verhält sich wie der Absatz aus andern Kräutern auch, es besitzt keine Heilkräfte und verliert den noch anhängenden narkotischen Geruch nach kurzer Zeit (s. Chlorophyll oben S. 186). Wird der

Digitized by Google

trübe Saft vor dem Filtriren gekocht, so entsteht ebenfalls eine Ausscheidung von Chlorophyll und Eiweißstoff. Der gerinnende Eiweißstoff umhüllt die grünen Theilchen und die grüne Farbe verschwindet. Wird der Saft zuvor filtrirt, so ist die gerinnende Substanz weiß und verhält sich wie reines Pflanzeneiweiß. — Mohr gibt nun zur Darstellung der narkotischen Extracte folgende Vorschrift: Die Kräuter werden zerstossen und ausgepreßt; nochmals mit etwas Wasser zerstossen und wieder ausgepreßt. Die Kuchen werden weggeworfen. Die trübe Flüssigkeit wird bei gelindem Feuer zum Coaguliren gebracht, colirt und die Fäcula weggeworfen. Die colirte Flüssigkeit wird unter beständigem Umrühren und in gehörig kleiner Menge nach einander zur Syrupsconsistenz abgedampft und dieser Syrup mit einem gleichen Volum 85—88procentigen Alkohol vermischt, umgeschüttelt und die Flüssigkeit vom Absatz getrennt, dieser mit etwas 60procentigem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol durch Destillation abgezogen und der Rest im Wasser- oder Chlorcalciumbade zur Extractform gebracht. Dieses Extract, sich jahrelang unverändert haltend, ist sehr stark von Geruch und Wirksamkeit, und in der Dosirung bestimmter als irgend ein anderes, weil es die wirksamen Substanzen von dem meisten Ballast getrennt enthält.

Das Abdampfen der Auszüge und Pflanzensäfte anlangend, so bemerkt Mohr mit großem Recht, (worauf auch schon im 1. B. S. 640 hingewiesen ist) folgendes: Man dampfe große Quantitäten von Extractauszug nie bis zu Ende in einem Sud ab, sondern fractionire die Operation, daß man das Extract in 3—4 Pfund ganz fertig macht, oder daß man einzelne Portionen bis zur Honigconsistenz reduzirt, sie dann bei Seite stellt, während man eine andere Portion ebendahin bringt. Zuletzt vereinigt man sie und macht alles im Wasserbade ganz fertig. Der Grund dieses Verfahrens ist leicht einzusehen. Wenn man nur 6 bis 8 Pfund Flüssigkeit einzudampfen hat, so ist die ganze Operation in einigen Stunden geschehen, hat man aber 100 bis 150 Flüssigkeit, so dauert sie mehrere Tage lang und die ersten Portionen sind während dieser ganzen Zeit der Einwirkung von Luft und Wärme ausgesetzt. Hat man etwa in 3 Stunden 6 Pfund Flüssigkeit verdampft und die Lösung auf Syrupconsistenz condensirt, so bleibt dieser Syrup, wenn man nochmals 6 Pfund der ursprünglichen Flüssigkeit nachfüllt, ganz unnützerweise noch fernere 3 Stunden der Hitze ausgesetzt, während die letztern 6 Pfund Flüssigkeit verdampfen. Es ist viel besser diesen ersten Syrup bei Seite zu setzen und nun die zweiten 6 Pfund Flüssigkeit für sich zu verdampfen, wodurch doch wenigstens das erste Produkt keinen Schaden nimmt. Nach dem gewöhnlichen Verfahren, wo zuerst die dünnsten Flüssigkeiten verkocht, dann die übrigen alle in dasselbe Gefäß nachgefüllt werden, wird das Extract desto schlechter je mehr man davon bereitet.

B) Mit gewöhnlichem Alkohol (rectifizirtem Weingeist) bereitete Extracte. Auch diese werden am besten durch das Expressionsverfahren dargestellt, und es gilt daher alles, was oben über die wässerigen Extracte gesagt wurde. Mehr Alkohol, als zur bloßen Befeuchtung noth-

Digitized by Google

wendig, ist bei jeder einzelnen Operation zu vermeiden; meistens reicht die doppelte Menge hin und 3 bis 4 Extractionen sind zur Erschöpfung der Pflanze genug.

C.) Mit Wasser und Alkohol darzustellende Extracte. Eine große Zahl von Extracten wird sehr zweckmäßig durch Behandlung der Substanz zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser bereitet. Dieß gilt von solchen Pflanzen, welche ein harziges Princip enthalten, das mit Hülfe eines gummigen und in Wasser auflöslichen Stoffes zur Extractform gebracht wird. Der Alkohol löst das im Wasser unlösliche Harz rein auf; durch den dazugekommenen gummigen Theil kann man zwar das Harz nicht in Wasser auflösen, aber es wird in Suspension erhalten und gibt so ein trübes Gemisch. Schlägt man den harzigen Stoff durch Wasser und Abdestilliren nieder, so kann man ihn nachher nicht mehr in Auflösung, und also nicht in Mixturen bringen. Ist aber ein Theil des in Wasser löslichen Gummis vorhanden, so wird durch Zwischenlagerung desselben das Harz vertheilt und aufgeschlämmt. Diese Extracte geben sämmtlich mit Wasser trübe Auflösungen, sie setzen aber keine Harzklümpchen an das Pistill ab. Die Preuß. Pharmacop. schreibt vor (1. B. S. 643), zuerst die Pflanze mit Alkohol auszuziehen, hierauf den Rückstand mit heißem Wasser zu extrahiren, endlich das Infusum mit Alkohol zu präcipitiren. Dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen, indem das, was ausgezogen ist, wiederum präcipitirt wird. Es ist besser, zuerst mit Alkohol (worunter immer gewöhnlicher rectifizirter Weingeist zu verstehen ist), hierauf das zweite- und drittemal mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser auszuziehen; dadurch wird verhindert, daß ein zu großer Theil des gummigen und schleimigen Stoffs aufgelöst werde, und ein großer Alkoholgebrauch vermieden.

D.) Extracte mit Alkohol von 80° oder Äther bereitet. Die auszuziehenden Körper werden mit Alkohol bis zur gänzlichen Bedeckung übergossen und die Flüssigkeit nach der Digestion an einem kühlen Ort schnell ausgepreßt. Dies wird mit einer kleinen Menge Alkohol wiederholt. Die Eindickung geschieht im Wasserbade unter fleißigem Umrühren, welches letztere nicht genug empfohlen werden kann, indem durchs Umrühren an Zeit des Abdampfens so sehr gewonnen wird.

Dasselbe gilt auch von den ätherischen Extracten, nur ist ein Verlust an Auflösungsmittel wegen seines höhern Werthes noch mehr zu vermeiden. Am besten ist es, die Bereitung zur Winterszeit oder an einem kalten Ort vorzunehmen. Das Digerirte presse man gut aus, damit es möglichst schnell erschöpft werde. Die Colatur wird, das Umgießen derselben vermeidend, im Destillirgefäß selbst aufgenommen, der Äther im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einer porcellanenen Schale bei der Wärme des Wasserbades zur Syrupsdicke gebracht. Diese Extracte verdienen alle Beachtung, da beim Abdestilliren und Verdunsten des Äthers nur wenig von den aufgenommenen ätherischen Ölen verloren geht.

Digitized by Google

Über die Bereitung der narkotischen Extracte sind viele Vorschläge und Vorschriften erschienen, indessen ist dieser Gegenstand durch die vorbeschriebene Methode von Mohr wohl als erledigt anzusehen. Ich führe daher auch nur noch einige der bessern Vorschriften zur Bereitung dieser Präparate hier an.

Brandes (Archiv der Pharmac. XXII. S. 90) behandelt das gröblich gepulverte Kraut in einem Deplacirungscylinder mit Alkohol von 65–70, gießt den Auszug in eine Porcellanschale, stellt diese in die Destillirblase des Beindorf'schen Apparats und destillirt allen Alkohol ab. Die rückständige Flüssigkeit, einen äusserst intensiven, fast unerträglich narkotischen Geruch verbreitend, wird von dem darin schwimmenden Chlorophyll abfiltrirt und in einer kleinen Porcellanschale im Wasserbade bei 50—60° zur erforderlichen Consistenz gebracht. — Schmidt (B. Rep. 21. S. 116) zerquetscht das frische Kraut im steinernen Mörser, digerirt es kalt mit seinem dreifachen Gewicht Alkohol von 0,820, preßt aus und wiederholt das Ausziehen noch einigemal, zuletzt den Alkohol fast bis zum Sieden erhitzend. Von sämmtlichen Auszügen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in einer Schale im Dampfbade zur gehörigen Consistenz abgeraucht. Das an die Seitenwandung der Destillirblase oder Retorte anhängende Chlorophyll soll unter Anwendung von ein paar Unzen Alkohol abgeschwabt und der zu verdampfenden Flüssigkeit zugesetzt werden, was aber nach dem oben Angeführten als unzweckmässig erscheinen muß.

— Klaucke (Archiv der Pharm. XXVII. S. 89) zieht zuerst das getrocknete Kraut mit Alkohol bei gelinder Digestionswärme aus, rührt dann das ausgepreßte Kraut mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei an, preßt nach einstündiger Maceration aus und verdampft die geklärte Flüssigkeit zur Honigdicke. Von dem alkoholischen Auszug wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand ebenfalls bis zur Honigconsistenz eingeengt, dann werden beide Extracte vereinigt und unter fortgesetztem fleissigen Agitiren bis zur bestimmten Extractconsistenz evaporirt.

Forshäll (Brand. Archiv 26. S. 339) gibt den frisch gepreßten Saft in ein zinnernes Gefäß, welches mit einem dicht verschließenden Helm versehen ist. Letzterer ist von Blech, und aus ihm geht oben ein Rohr zum Ableiten des wässerigen Dunstes; dieser Apparat wird ins Wasserbad gestellt. Beim Abdunsten wird der Saft blos vom Wasserdunst umgeben, und die Atmosphäre bleibt somit rein ausgeschlossen. Es bildet sich daher weniger Extractabsatz, als beim Abdunsten in einem offenen Gefäße.

— Bentley in London (Archiv der Pharm. XXVI. S. 239) preßt die frische Pflanze aus, trennt den Saft nach 24stündiger Ruhe von dem Bodensatz und vermischt denselben mit ¼ seines Volumens Alkohol von 56 PC. Nach 24 Stunden Ruhe wird er filtrirt und so im flüssigen Zustande, ohne die Einwirkung der Hitze erfahren zu haben, aufbewahrt. Man nennt diese Präparate Bentley'sche Extracte.

Digitized by Google

Baldenius hat dergleichen Präparate mit Absinthium, Chelidonium, Kirschlorbeerblättern und Hyoscyamus angefertigt und in gut verkorkten und zugebundenen Gläsern an einem kühlen und dunkeln Ort aufbewahrt. Nach längerer Zeit (1—2 Jahren) hatte sich an allen die früher grüne Farbe in braun oder gelb verändert; bei Absinth. und Chelid. hatten sich Geruch und Geschmack sehr vermindert; Lauroceras. roch und schmeckte stark nach Blausäure und hatte einen starken Bodensatz gebildet. Am besten hatte sich das Bilsenkrautpräparat erhalten; es war zwar dunkler geworden, besaß aber noch seinen Geruch (Archiv d. Pharm. XXXIV. S. 14).

Pneumatische Extracte narkotischer Pflanzen sind die mit Hülfe der Luftpumpe zur Extractconsistenz gebrachten ausgepreßten Säfte narkotischer Pflanzen. Diese Pflanzenextracte unterscheiden sich von denen nach der Pr. Pharmac. bereiteten dadurch, daß sie eine lebhaftere grüne Farbe und einen stärkern narkotischen Geruch besitzen, ferner, daß sie den Eiweißstoff wieder aufgenommen, aber das, was der Alkohol noch aus den ausgepreßten Pflanzenstoffen auszieht, entbehren. Vermöge ihres Eiweiß- und Chorophyllgehalts sind aber diese Extracte wenig haltbar und ihre Darstellung nicht zu empfehlen.

Über den Geruch narkotischer Stoffe äußert sich Meurer (Caspari Wochenschrift 1843. S. 16) folgendermassen: Längst bekannt ist es, daß der Bittermandel-Geruch noch dann im Oleum amygdalar. amararum aethereum, in der Aqua amygdalar. und Lauro-Cerasi und ähnlichen Ölen und Wässern verbleibt, wenn man auch durch Silbersalpeter oder mit etwas Kali und einem Eisenoxydulsalz die Blausäure, das Wirksame, aus demselben entfernt hat. Es darf daher in Rußland nur solches Bittermandelöl zu Liqueuren und Parfümerien verwendet werden, dem man seine Blausäure auf irgend eine Weise entzogen hat. Diese Eigenthümlichkeit führte Meurer auf den Gedanken, daß der Geruch etwas getrennt zu Denkendes sey; unabhängig von der Wirkung, die man oft aus ihm zu erkennen glaubt, längst schon hat er namentlich den narkotischen Geruch nur als eine Warnungstafel angesehen, welche der Pflanze angehängt ist, um vor dem Gift, welches sie verbirgt, zu schützen. Bestätigung erhält diese Ansicht noch dadurch, daß mehrere stark riechende organische Stoffe, wie z. B. die ätherischen Öle, eine ganz gleiche Elementarzusammensetzung besitzen; ferner auch, daß die Pflanzenalkaloide, namentlich die der narkotischen Pflanzen, ohne allen Geruch sind. Ausnahmen hievon machen das Coniin und das Nicotin, diese beiden Alkaloide sind aber flüchtig, und daher kommt es wohl, daß hier Riechstoff und das Wirksame (Alkaloid) mit einander verbunden sind. So besitzt auch Aqua opii den narkotischen Geruch in vollem Maaße, allein es ist ein ganz unwirksames Mittel, denn Hunden das Riechende von acht Scrupel Opium beigebracht, brachte kein einziges Symptom, das wir vom Opium kennen, hervor. Man kann daher wohl die Behauptung aufstellen, daß der Geruch etwas ganz Unabhängiges ist, und nichts für die Wirksamkeit eines

Digitized by Google

Mittels beweisen kann, besonders wo man dieselbe in einem Pflanzenalkaloid oder dessen Salze zu suchen berechtigt ist.

Eine neue Art von Extracten hat Ferari unter dem Namen Extracta acetica eingeführt. Es sollen nach dessen Angabe (B. Rep. 27. S. 420) die narkotischen Extracte, wie Extr. Aconiti, Cicutae, Hyoseyami, Stramonii weit wirksamer ausfallen, wenn man die Kräuter mit verdünnter Essigsäure (destillirtem Essig) statt mit Wasser auszieht. Am wirksamsten erhielt er sie durch Ausziehen der Pflanze mit 36 grädigem Alkohol, welcher mit $\frac{1}{15}$ seines Gewichts Essigsäure angesäuert war. Die genannten Extracte reagiren alle sauer, was aber ihre Wirksamkeit nicht beeinträchtigt.

Zusatz zu 1. B. S. 647.

Prüfung der Extracte.

Um Arsen in Extracten nachzuweisen, darf man nur nach Elsner (J. f. pr. Ch. XX. S. 115) die Extractlösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und reiner Salzsäure versetzen und, mit einer Glasplatte bedeckt, in ein Sandbad stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und geht wasserklar durch das Filter. Das Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen ist, verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schwefelwasserstoffgas nach den bekannten Gesetzen auf einen möglichen Metallgehalt. War Silbersalz in der Extractlösung gewesen, so findet sich solches als Hornsilber auf dem Filter und kann auf die bekannte Weise leicht nachgewiesen werden. Der gewöhnliche, vorher aber auf seinen Metallgehalt geprüfte Chlorkalk ist vollkommen zu dem Versuch brauchbar. Anstatt der Salzsäure kann man auch concentrirte Essigsäure nehmen.

Einzelne Extracte. Zusatz zu 1. B. S. 659.

Extractum artemisiae. Die getrocknete und verkleinerte Wurzel wird mit Alkohol von 0,82 bis zu ihrer Überdeckung übergossen, bei gelinder Digestion ausgezogen, der Auszug abgegossen und der Rückstand nochmals einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Sämmtliche Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und in einer Retorte bis auf den dritten Theil abgezogen. Der Rückstand in der Retorte wird hierauf in einer Schale von Steingut bei ganz gelinder Wärme bis zur Extractconsistenz abgedampft und wohl bedeckt aufbewahrt. Ein mit Äther bereitetes Extract dürfte dem mit Alkohol bereiteten noch vorzuziehen seyn.

Extractum Aloës. 1. B. S. 662.

Der kalte wässerige Auszug der Aloe wird durch Bleizuckerlösung braun gefällt; wenn dieses Salz keinen Niederschlag mehr bewirkt, so entsteht auf Zusatz von Bleiessig eine neue Fällung von hellgelber Farbe, in der Art, daß wenn die freigewordene Säure jedesmal hinweggenommen wird, zuletzt der bittere Geschmack der Auflösung völlig verschwindet. Bei trockner Destillation, so wie beim Schmelzen mit Ätzkali, erhält man aus der Aloe eine reichliche Menge Ammoniak.

Digitized by Google

Die Aloe liefert, mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, eine Reihe von Zersetzungsprodukten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Zustand der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht künstliches Aloebitter welches bei weiterer Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysaminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht.

Bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure geht bei der Destillation ein flüchtiger, nach bittern Mandeln riechender Körper über.

Das künstliche Aloebitter, Polychromsäure, verschieden von der im 1. B. S. 849 beschriebenen Kohlenstickstoffsäure, wird durch Einwirkung von 8 Th. Salpetersäure von 1,25 sp. G. auf 1 Th. Aloe in der Wärme erzeugt. Die dunkelgelbe Flüssigkeit setzt beim Verdunsten gelbes, unreines, künstliches Aloebitter ab, welches man durch so lange fortgesetztes Waschen mit Wasser, bis dieses purpurroth gefärbt abläuft, rein erhält. Das reine künstliche Aloebitter ist ein hochgelbes oder braunes Pulver, Lakmus röthend, von sehr bitterm zusammenziehendem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem mit Purpurfarbe auflöslich; die Lösung wird durch Säuren gelb gefärbt. Die kochende Auflösung ertheilt der Seide eine tiefe Purpurfarbe, der Wolle eine schwarzbraune Farbe. Im trocknen Zustande zersetzt es sich, heftig verpuffend, unter starker Lichtentwicklung. Bei der Auflösung des Aloebitters in alkalischen Flüssigkeiten entwickelt es einen auffallenden Geruch nach Bittermandelöl; die Auflösung enthält zwei verschiedene Säuren, Aloeresinsäure und Aloetinsäure, an Kali gebunden, die man als Bestandtheile des künstlichen Aloebitters betrachten kann.

Extractum chinae frigide paratum. 1. B. S. 681.

Es ist oft sehr schwierig, ein Extract darzustellen, welches sich klar löst. Nach Önicke (Pharm. Centr. Bl. 1843 S. 352) erreicht man jedoch diesen Zweck sehr leicht, wenn man gleich zuerst den auf eine oder die andere Art erhaltenen kalten Auszug, bevor man ihn eindampft, filtrirt. Würde man dieß nicht thun, so würden die aufgeschwemmten Partikelchen Chinarinde, die mit durchgeseiht sind, durch das Abdampfen heiß extrahirt werden, und, da eine Abkochung von China stets trübe ist, die Auflösung des Extracts trüben. Winkler bereitete aus 76 Unzen fein pulverisirter guter Huanuco-Chinarinde, welche in einer Unze 3,5 Gran Cinchonin, aber keine Spur Chinin enthielt, ein kaltes wässeriges Extract von starker Honigsconsistenz, an Gewicht 8¼ Unze betragend; es besaß eine dunkelrothe Farbe, starken Chinageruch, angenehm bittern Geschmack und löste sich ohne Rückstand in Wasser. Es enthielt in 100 Gran 3 Gran reines und trocknes Cinchonin.

Extractum granati.

Aus der Granatwurzelrinde wird nach der franz. Pharmacop. mit Alkohol ein Extract bereitet; auch ist ein wässeriges Extract von dieser Rinde in Gebrauch gekommen, welches Dublanc mittelst der Verdrängungsmethode zu bereiten empfiehlt. Zu Hauptbestandtheilen enthält diese Rinde Gerb-

Digitized by Google

stoff und einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff, der den Namen Granatin erhalten hat.

Extractum liquiritiae. 1. B. S. 718. 2. B.

Man kann die nach der im 1. B. angegebenen Weise bis zur Honigconsistenz abgeraucht Süßholzsaftlösung in papierne Kapseln dünn ausgiessen und entweder auf dem Stubenofen oder in einem Trocken- oder Bäckerofen so schnell als möglich trocknen. Zieht man das Papier ab, so hat man den Succus liquiritiae in einer bequemen und gefälligen Form, man muß ihn aber zwischen Wachspapier an einem trocknen Ort aufbewahren.

Wenn man den Succus liquiritiae kalt extrahiren will, so gelingt dieß am leichtesten, wenn man ihn hierzu in Pulverform anwendet. Im Winter läßt sich der Succus liquiritiae leicht pulvern und das Extract wird dann daraus mit großer Leichtigkeit aufgelöst. Das Pulver wird in kaltes Wasser in einem Topf eingerührt und das Umrühren eine ganze Stunde lang fortgesetzt. Nach kurzer Ruhe setzen sich die unauflöslichen Theile bald zu Boden, und die klare Extractsolution läßt sich rein abgießen. Dieses Rühren mit frischen Portionen kalten Wassers, Sedimentiren und Decantiren wird so lange fortgesetzt, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt, worauf man die sämmtlichen Auszüge sofort eindampft. (B. Rep. 21. S. 119.)

Extract. Mezerei alcohol. Martius erhielt aus 6 Pf. Cort. Mezerei, mit Alkohol von 34° B. 2mal ausgezogen, 6¼ Unzen grünes Extract. Mit unreinem Cantharidin und einer alkoholigen Harzlösung gemengt, gab es, auf Taffet aufgestrichen, ein treffliches, gleichmäßig ziehendes Blasenpflaster (Ph. Corresp. Bl. 1842. S. 223).

Extractum monesiae.

Dieses Extract wird aus der Rinde eines in Brasilien einheimischen Baumes, den man übrigens nicht näher kennt, bereitet. So wie es im Handel vorkommt, besteht es in Stücken von ungefähr 500 Gr. (16—17 Unzen) die eine Dicke von 20—25 Millimetern haben. Es ist sehr zerbrechlich und auf dem Bruche weder dem Kino noch dem Katechu ähnlich, am nächsten dem Süßholz-Extract gleichkommend. Es schmeckt anfangs süß, dann bald adstringirend, im Schlunde eine sehr deutliche und anhaltende Schärfe zurücklassend. — Die Rinde enthält zum vorwaltenden Bestandtheil einen eigenen Stoff, Monesin, der dem Saponin sehr ähnlich ist, Gerbstoff und ein süsses Prinzip (Glycyrrhizin).

Extractum nuc. jugland. 1. B. S. 711.

Die Blätter und noch mehr die grünen Fruchtschalen von Juglans regia enthalten bekanntlich einen in Wasser und Alkohol auflöslichen, stark sauer reagirenden Bestandtheil, welcher, sobald die Vegetationskraft zu wirken aufhört, braun und unauflöslich, und, wie es scheint, auch unwirksam wird. Buchner (d. Repert. 29. S. 358) empfiehlt, aus den frischen Blättern ein geistiges Extract darzustellen. Man zerquetscht hierzu einen Theil frischer Wallnußblätter zu einem Brei, zieht diesen mit so viel Alkohol von 0,82 aus, daß nach dem Auspressen 2 Theile Essenz davon erhalten

Digitized by Google

werden, destillirt von dem Auszug den Alkohol wieder ab und dampft den Rückstand vorsichtig zur Extractdicke ein. — Der vorerwähnte saure Bestandtheil, den die grünen Blätter und grünen Fruchtschalen enthalten, ist dem Indigstoff analog, wird aber durch Lichteinfluß nicht in Blau, sondern in einen braunen Farbstoff umgewandelt. Dieses Juglansbraun läßt sich durch dieselben desoxydirenden Mittel, wodurch der Indigo entfärbt und aufgelöst wird, gleichfalls wieder entfärben und im Wasser auflöslich machen. Übergießt man die grünen Schalen mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich nach einigen Tagen schöne farblose Krystalle in der sauren Flüssigkeit, die kein Ammoniak enthalten, aber noch nicht näher untersucht sind.

Der Gehalt an Gerbsäure in den Schalen scheint nicht groß zu seyn, sie enthalten aber Zucker, so wie Stärkmehl, einige Salze und andere Stoffe mehr.

Extractum opii. 1. B. S. 728. 2. B. S. 931.

Siller bereitet das Opiumextract auf folgende Weise (Nord. Centr. B. 1841. S. 17): 2 Pfund (24 Unzen) Opium werden im Mörser mit 8 Pf. kalten Wassers zu einem völlig gleichförmigen Gemenge, worin keine Klümpchen mehr zu bemerken sind, angestoßen. Die Flüssigkeit wird kolirt, der Rückstand ausgepreßt, der Preßkuchen noch zweimal erst mit 4, dann mit 2 Pf. kalten Wassers ebenso behandelt, und die sämmtlichen Auszüge, nachdem sie vom Bodensatze klar abgegossen und auf ein angefeuchtetes dichtes Seihetuch gegeben worden sind, in einer Porcellanschale zur Trockne eingedampft. Siller erhielt auf diese Weise 15 Unzen Extract, welches sich in kaltem Wasser vollkommen klar auflöste. Das Opium lieferte also nach dieser Verfahrungsweise über 62 PC. von dem Gewicht des Opiums an Extract, während man nach dem gewöhnlichen Verfahren selten mehr als 30, höchstens 50 PC. völlig trocknes Extract erhält.

Extractum semin. Phellandr. aquatic.

Man destillirt zuerst das ätherische Öl ab, dampft den wässerigen Auszug ein, digerirt den rückständigen Kuchen mit Alkohol, trennt von dem Auszug den Alkohol durch Destillation, vermischt den Rückstand mit dem wässerigen Extract, dampft alles zur Extractdicke ab und mischt zuletzt nach dem Erkalten das erhaltene ätherische Öl bei. Wahrscheinlich würde ein auf die Weise, wie Extr. Cinae aeth. und Ol. filicis bereitetes Extract alles Wirksame des Wasserfenchels in einem kleinern Raum enthalten, als das obige Extract, worin sich ohne Zweifel aus dem wässerigen Decoct eine beträchtliche Masse unwirksamer Theile befinden mag (B. Rep. 29. S. 238).

Extractum pulsatillae. 1. B. S. 730. 2. B. S. 932.

Das Pulsatillenextract wird beim Aufbewahren bald unwirksam. Jahn (Brand. Archiv 27. S. 99) beobachtete, daß bei der Bereitung dieses Extracts aus Pulsatilla pratensis und Pulsatilla vulgaris die Schärfe des eigenthümlich flüchtigen Stoffes so groß war, daß dem Arbeiter, welcher nur einige Hände voll davon zum Zweck des Saftpressens zerstieß, die Augen fortwährend thränten. Ebenso fand er, daß man an dem Extracte, wenn

Digitized by Google

es auch mit der größten Sorgfalt und Genauigkeit bereitet wurde, diese Schärfe nicht mehr bemerken kann.

Extractum rhei. 1. B. S. 734. 2. B. S. 953.

Zur Darstellung der Tinctura rhei aq. bereite man nach Richters Vorschlag (B. Repert. 23. S. 234) ein Extractum rhei alcalinum durch Ausziehen der Rhabarber (15 Unzen) mit kohlensaurem Kali (3½ Unzen) und (12½ Pfund) destillirtem Wasser und Abdampfen des Auszugs im Dampfapparate oder Wasserbad. Durch das Alkali wird aus der Rhabarberwurzel weit mehr Rhein, welches sich wie eine Säure verhält, ausgezogen, als das Wasser für sich allein daraus auflösen kann.

Extractum sambuci aethereum.

Simon bereitete aus der bei 20° getrockneten Rinde des Hollunderbaums mit Alkohol von 0,82 ein sehr wirksames Extract. Von dem alkoholischen Auszug wurde der Alkohol durch Destillation getrennt, aus dem syrupähnlichen concentrirten Rückstand durch Äther ein wenig wirksames Hartharz geschieden, während der Äther das wirksame Princip auflöste, und sodann der ätherische Auszug zur Consistenz eines dicken Extracts gebracht.

Extractum tamarindorum.

Da die Pulpa tamarindorum leicht verdirbt und sich in Wasser nicht völlig auflöst, so schlägt Ganger (Ganger's Repert. 1842 S. 462) vor, auf folgende Weise ein Extract zu bereiten, das ganz an die Stelle der Pulpa gesetzt werden kann: Man befreit die Tamarinden von den Kernen, kocht sie in einem verzinnten Kessel ½ Stunde lang in ihrem 3—4fachen Gewicht Wasser, preßt das Flüssige ab, laugt den Rückstand im Seihetuch nochmals mit etwas warmem Wasser aus, preßt wieder ab, vereinigt alle Flüssigkeiten, läßt sie absetzen, gießt sie klar ab, verdampft sie dann bei gelinder Wärme zur Consistenz des rohen Honigs, und setzt dann so viel weißen Zucker hinzu, daß das Ganze $\frac{5}{6}$ vom Gewicht der angewendeten Tamarinden beträgt.

Extractum taraxaci. 1. B. S. 735.

Aus den im Frühjahr gesammelten Wurzeln erhielt Jugenahl (Brand. Archiv 1841. 26. S. 240) ein Extract von süßlichem Geschmack. Ebenso verhielten sich im Spätherbst eingethane Wurzeln. Wurzeln, welche im Sommer gesammelt waren, lieferten ein Extract von dem eigenthümlich bittern Geschmack, welchen es bei einer richtigen Bereitung haben muß. — Frickhinger, welcher eine vergleichende chemische Untersuchung der im Herbste und der im Frühjahre gesammelten Wurzel von Löwenzahn ausführte, fand, daß die Wurzel vom Herbst ungleich reicher ist an durch Wasser ausziehbaren Bestandtheilen, als die Wurzel vom Frühjahr, wogegen letztere mehr Eiweiß, Wachs und mehr fixe Bestandtheile enthält (B. Repert. 23. S. 45). Auch Widmann hat auf den Unterschied der im Frühjahr und Herbst gegrabenen Wurzel aufmerksam gemacht. Er fand namentlich in dem Extract der Frühlingswurzel einen vorherrschenden Gehalt an Mannit

Digitized by Google

und einem vegetabilischen Salz, während das Extract der Herbstwurzel gar nicht salzig, sondern mehr süßlich-bitter schmeckte, mehr Inulin und kein Mannit, sondern unkrystallisirbaren Zucker enthielt. Auch finden sich zuweilen in dem Extract weißliche kugelförmige Anhäufungen, welche größtentheils aus einem Kalksalze mit vegetabilischer Säure bestehen. Der Inulingehalt ist ebenfalls in den verschiedenen Jahreszeiten in den Wurzeln verschieden. Besondere Berücksichtigung verdient der Milchsaft des Taraxacum und der darin vorhandene Bitterstoff. Poler (Arch. d. Pharm. XIX, 50) hat den frischen Milchsaft in dest. Wasser aufgefangen und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, wodurch sich Harz und Eiweißstoff abschieden. Durch langsames Verdunsten des Filtrats wurde der Bitterstoff, das Taraxacin, in Krystallen erhalten und durch Auflösen in dest. Wasser oder Alkohol in reinem Zustande dargestellt. Derselbe ist leicht löslich in Äther, Alkohol und kochendem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser; sein Geschmack ist angenehm bitter, etwas scharf.

Extractum valerianae. 1. B. S. 757.

Dieses Extract wird am zweckmässigsten mit Alkohol von 60—66 PC. dargestellt. Man übergießt die feingepulverte Wurzel mit Alkohol bis zum Überragen, digerirt einige Zeit im Wasserbad und preßt nach der Abkühlung scharf aus. Dieß Verfahren wird 2mal wiederholt. Aus der Flüssigkeit destillirt man den Alkohol gelinde ab, und dampft den Rest ohne alles Kochen bis zur gehörigen Consistenz ein.

Fel tauri. 1. B. S. 766. 2. B. S. 936.

Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLVII. S. 1) ist durch neuere Versuche zu der Überzeugung gelangt, daß, abgesehen von den Fetten, dem Schleim und dem Farbstoff, die Galle (welche in ihrer reinsten Gestalt weiter nichts als das Bilin von Berzelius ist) nur aus einer Natrumverbindung bestehe, deren Säure die Choleinsäure von Demarcay oder die Bilifellinsäure von Berzelius ist. Die Galle wird auch durch basisch-essigsaures Blei vollständig gefällt, ohne daß Bilin in der Lösung bleibt. Der Niederschlag ist etwas in Wasser löslich, besonders mit Hülfe des in der Lösung bleibenden essigsauren Natrums. Hat man eine wässerige Auflösung von Galle durch Bleizucker gefällt, so bleibt beim weiteren Zusatz von Bleiessig ein großer Theil der Galle in dem überschüssigen Bleizucker gelöst und kann durch Bleisalze nicht weiter daraus niedergeschlagen werden. Das bei Anwendung von Bleizucker und Bleiessig in der Lösung bleibende wurde von L. Gmelin und Berzelius als eine besondere Substanz angesehen und als Gallenzucker oder Bilin beschrieben, es ist, wie erwähnt, nichts Anderes, als reine Galle.

Die durch Behandlung mit Thierkohle von dem Farbstoff und durch wiederholte Behandlung mit Äther von Fett befreite Galle liefert eingetrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche, feste pulverisirbare Masse, die ohne alle Trübung und ohne Rückstand wieder in Wasser und absolutem Alkohol löslich ist.

Digitized by Google

Die Substanz, mit welcher das Natrum in der Galle zu einem Salz verbunden ist, hat den Namen Gallensäure erhalten. Sie wird dargestellt, wenn man in einer Auflösung von 8 Th. trockner gereinigter Galle in Alkohol 1 Th. verwitterter Oxalsäure auflöst, die Auflösung zum Sieden erhitzt und 10 bis 12 Stunden ruhig stehen läßt. Bei der Auflösung der Oxalsäure scheidet sich sogleich ein weißer Brei von oxalsaurem Natrum in feinen Krystallen ab, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Sobald sich nichts Krystallinisches mehr absetzt, filtrirt man die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit etwas Wasser und digerirt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, bis alle Reaktion auf Oxalsäure verschwunden ist. Einen Bleigehalt entfernt man durch etwas Schwefelwasserstoffgas und dampft sodann im Wasserbade zur Trockne ab. Zur Entfernung der eingemengten fetten Säuren muß man die Gallensäure in sehr wenig Alkohol auflösen und daraus durch Zusatz von Äther, welcher die fetten Säuren in Auflösung behält, wieder fällen. Im Wasserbad, oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, ist die aus farbloser Galle dargestellte Gallensäure farblos, oder sehr schwach gelblich, von dem Ansehen von Gummi, leicht pulverisirbar, von harzartiger Beschaffenheit, das Pulver zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, dabei zusammenbackend; sie ist sehr bitter, löst sich leicht im Alkohol, nicht im Äther, sehr leicht und in allen Verhältnissen im Wasser. Die Auflösungen besitzen eine stark saure Reaktion; die wässerige verdünnte Auflösung, noch nach mehrtägigem Stehen klar und farblos bleibend, wird durch Zusatz von Essigsäure nicht gefällt, Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bringt darin eine milchige Trübung hervor, und es setzt sich an den Wänden des Gefäßes die aufgelöste Säure in harzähnlichen Flocken oder in durchsichtigen ölartigen Tropfen ab; ein Überschuß von Salz- und Schwefels. macht die Trübung augenblicklich wieder verschwinden. Der Niederschlag, der in einer wässerigen Lösung von Gallensäure durch Mineralsäuren entsteht, löst sich leicht und vollkommen in dest. Wasser. Die Gallensäure, zu den nicht flüchtigen Säuren gehörend, schmilzt auf einem Platinblech erhitzt, bläht sich auf, brennt mit stark rußender Flamme und hinterläßt eine voluminöse Kohle, welche, wenn sie frei von alkalischen Basen ist, ohne allen Rückstand verbrennt. Der Gallenstoff nach Berzelius älterer, die Bilifellinsäure mit einem Überschuß von Bilin nach seiner neuesten Ansicht, ist saures gallensaures Natrum.

Durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf Gallensäure entstehen mehrere Zersetzungsprodukte, nämlich Cholоidinsäure, Taurin und Ammoniak. Ätzkali zersetzt die Gallensäure in Ammoniak, Kohlensäure und Cholsäure. Wenn nach Berzelius bei der Metamorphose der reinen Galle durch Salzsäure, die Einwirkung der Säure unvollständig ist oder über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo sich die Chlоloidinsäure abgesetzt hat so erzeugen sich mehrere Zwischenprodukte, welche jedoch noch wenig erkannt sind.

Ferment, Hefe. 1. B. S. 763.

Die Hefe ist der stickstoffhaltige Bestandtheil des Pflanzensaftes, wel-

Digitized by Google

cher in Folge einer durch den Einfluß der Luft und der begonnenen Gährung erlittenen Veränderung seine Löslichkeit verloren hat. Je kürzere Zeit die abgeschiedene Hefe mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung geblieben, je weniger daher ihre eigene Desorganisation und die Umwandlung ihres Stickstoffgehaltes in Ammoniak vorgeschritten ist, desto größer ist ihre Wirksamkeit als gährungserregendes Mittel; auch kann diese Wirksamkeit längere Zeit dadurch conservirt werden, daß man die Bedingungen der fortschreitenden Desorganisation, Luft und Feuchtigkeit, möglichst daraus entfernt. Am besten läßt sich die Hefe aufbewahren, wenn man sie mit ausgeglühtem Kohlenpulver zu einem Teige knetet, die Masse in gelinder Wärme trocknet und dann gepulvert in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt. In Liebigs Annal. der Chem. und Pharm. 45. S. 200 hat Fownes folgende Vorschrift zur Anfertigung einer künstlichen Hefe gegeben. Gewöhnliches Weizenmehl wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und, leicht bedeckt, an einem mäßig warmen Ort der freiwilligen Zersetzung ausgesetzt. Nach dem dritten Tag des Stehenlassens entwickelt sich etwas Gas, die Masse erhält einen außerordentlich unangenehmen sauren Geruch nach kahniger Milch; nach Verlauf einiger Zeit verschwindet dieser Geruch oder verändert seinen Charakter, das sich entwickelnde Gas nimmt zu und ist von einem sehr deutlichen und etwas angenehm weinigen Geruch begleitet: dieß tritt etwa den 6. oder 7. Tag ein und die Masse ist dann in dem Zustand, die weinige Gährung zu erregen. Man bereitet nun in der gewöhnlichen Weise eine Quantität von Bierwürze, durch Sieden mit Hopfen, und sobald sie zu 39—55° C. abgekühlt ist, fügt man den so eben beschriebenen zersetzten Teig hinzu, nachdem man ihn vorher mit etwas lauwarmem Wasser geknetet, und erhält die Temperatur, das Gefäß an einen warmen Ort stellend, bei dem angegebenen Grade. Nach wenigen Stunden beginnt die Gährung, Kohlensäure wird in großer Menge, sich an ihrem gewöhnlichen angenehm stechenden Geruch erkennen lassend, entwickelt, und sobald die Einwirkung vollendet und die Flüssigkeit klar geworden ist, findet sich auf dem Boden eine beträchtliche Quantität ausgezeichneter Hefe, zu allen Zwecken dienend, zu denen Hefe angewandt wird. Folgende Materien wurden zu einem Experiment verbraucht: eine kleine Handvoll Weizenmehls wurde mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei verwandelt, dieser mit Papier bedeckt und 7 Tage auf das Kaminsimse einer Stube gestellt, welche täglich gefeuert wurde; nach Verlauf dieser Zeit wurden 3 Maas Malz mit etwa 2 Gallonen Wasser gemischt, das Extract mit der erforderlichen Menge Hopfen gekocht und nach dem gehörigen Abkühlen mit dem Ferment versetzt. Dieser Versuch lieferte ein Bier, zwar nicht stark, aber doch frei von jedem unangenehmen Geschmack, und zum wenigsten ein Nösel dicker Hefe, die sich sehr gut zum Brodbacken eignete. Muthmaßlich kann der Hopfen weggelassen werden, sobald es sich blos um die Gewinnung der Hefe handelt.

Fermentol. s. 2. B. S. 253 und 977.

Digitized by Google

Ferrum. 1. B. S. 771. 2. B. S. 938.

Über die Reduktion des Eisens und Verbindung desselben mit Kohle durch Cämentation haben Le Play und Laurent zur Begründung ihrer bereits im 2. B. S. 938 erwähnten Theorie, die ausführlichern Versuche im Journ. de Chem. et de Phys. LXV. 403 mitgetheilt, auf die ich verweise. Laurent nimmt an, daß die Kohle flüchtig sei und das Eisen durch Verdichtung des Kohlengases mit Kohle verbunden werde. Er hatte jedoch vorher gefunden, daß das Eisen, auf geringem Abstand von einer vorher stark erhitzten Kohle und bis zu der Temperatur, bei welcher das Roheisen schmilzt, erhitzt, keineswegs mit Kohle verbunden werde, aber er fand nun, daß, wenn sie sich einander berühren, wenn auch nur auf wenigeren Punkten, Gußeisen aus der ganzen Eisenmasse gebildet werde. Laurent folgerte nun daraus, daß die Kohle dabei Gasform annehme. Dagegen führt nun Berzelius (Jahresb. 18. S. 159) folgendes an: aus Macintosh's bekannten Versuchen ist es bekannt, daß Stabeisen sich zuerst in Stahl und am Ende in Gußeisen verwandelt, wenn es bei einer Temperatur, bei der es noch nicht schmilzt, in Kohlenwasserstoffgas erhitzt wird. Dabei ist es eigentlich nicht die Verwandtschaft des Eisens, welche die Kohle von dem Wasserstoff scheidet, sondern die Temperatur; denn die Kohle setzt sich überall innerhalb des erhitzten Apparats ab. Das Eisen verbindet sich in der Oberfläche mit Kohle bis zur Sättigung, und die nächste Schicht darunter theilt die Kohle mit der äusseren Schicht; die darunter befindliche Schicht nimmt einen Theil von dem auf, was jene aufgenommen hat, und so fährt die Kohle fort, sich allmählig in der Eisenmasse zu verbreiten. Wäre diese Theorie nicht richtig, so dürfte aus Roheisen gar kein Stabeisen hervorgebracht werden können, weil nicht alle Theile des Roheisens unmittelbar von dem oxydirenden Fluß berührt werden können, aber die Kohle theilt sich da, nach demselben Gleichgewichts-Princip, von Innen nach Aussen mit.

Zusatz zu 1. B. S. 786 und 2. B. S. 892.

Der Crocus martis aperitivus soll sich gegen Arsen-Vergiftung ebenso wirksam beweisen, wie das empfohlene nasse Präparat (2. B. S. 786). Nur darf man nicht das Oxydum ferri der Bayrisch. Pharmacop., welches durch Ausglühen bereitet wird, statt des Hydrats anwenden. 3 Unzen von dem Croc. mart. lassen sich mit weniger als 3 Unzen Wasser bequem suspendiren. Am zweckmäßigsten wendet man als Antidot gegen Arsen-Vergiftung das von Trautwein zuerst dargestellte Hydras ferricus (s. oben S. 8) an. Guibourt (Annal. d. Pharm. XXIX. S. 68) empfiehlt, um das Oxyd frei von Oxydul, welches sich mit der arsenigen Säure zu einem giftigwirkenden Salz verbindet, zu erhalten, in eine Auflösung von reinem Eisenvitriol so lange Chlorgas zu leiten, bis sie nach Chlor riecht und keine Spur von Eisenoxydulsalz darin mehr übrig ist, dann das Oxydhydrat mittelst zweifach kohlensaurem Kali in der Kälte auszufällen. Es muß mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und in noch feuchtem Zustande in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Nach Heumann (B. Rep. 24. S. 256)

Digitized by Google

soll jedoch eine Beimischung von Oxydul der Wirkung des Eisenoxydhydrats nicht nachtheilig seyn, da es die Wirkung der arsenigen Säure auf das Oxyd nicht zu modifiziren vermag.

Eisenoxyd vermag sich mit den Alkalien zu verbinden (s. 1. B. S. 789); die Niederschläge, die durch Ammoniak in Eisenoxydsalzen entstehen, enthalten Ammoniak, auch ziehen die eisenoxydreichen Mineralien, gleich jenen, welche Thonerde enthalten, Ammoniak aus der Luft an. Beim Erhitzen des Eisens mit Wasser bildet sich aus dem Wasserstoff des zerlegten Wassers und dem Stickstoff der Atmosphäre Ammoniak, welches sich mit dem Oxyd verbindet. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich nach Wöhler vollkommen in kohlens. Ammoniak auf, wenn dieses in hinreichender Quantität hinzugesetzt wird. Durch hinreichende Verdünnung mit Wasser wird jedoch aus der Lösung, wie Berzelius gefunden hat, alles Eisenoxyd ausgefällt, so daß sich bei der Verdunstung des Ammoniaks keine Spur von Eisenoxyd absetzt. In den Bicarbonaten der fixen Alkalien ist das Eisenoxydhydrat ebenfalls löslich.

Eisenoxydhydrat, dreifaches, findet sich im Gouvernement von Nishnei Nowgorod, als eine Art Eisenstein, der zur Gattung des Raseneisensteins gehört, sich jedoch von den bisher bekannten 3 Arten dieser Gattung, nemlich vom Morasterz, Sumpferz und Wiesenerz durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Herrmann nennt es Quellerz.

Die officinellen Eisensalze sind bei den treffenden Säuren beschrieben worden.

Neuerlich ist auch von französischen Ärzten das citronensaure Eisen, Ferrum citricum, empfohlen worden. Man erhält dasselbe, indem man Zitronensaft oder eine Auflösung der Zitronensäure mit so viel Eisenfeile digerirt, daß letztere nicht ganz vollständig aufgelöst wird, hierauf kolirt und abdampft. Es krystallisirt auch aus der concentrirten Lösung in weißen Krystallen. Eine Auflösung von 13 Gr. zitronens. Eisens in 6 Unzen starkem kohlensaurem Wasser (Aqua chalybeata) soll eine der angenehmsten und leicht zu ertragenden Formen der Anwendung des Eisens seyn. Auch ein weinsaures Eisenoxydammoniak ist wegen seiner Leichtlöslichkeit und seines angenehmen Geschmacks als Arzneimittel angewendet worden.

Als Reagens auf Eisenoxydulsalze empfiehlt Kastner die Cochenille; der wässerige Auszug der durch Äther entfetteten Cochenille wird nemlich durch Eisenoxydulsalze violett gefärbt.

Das Eisenoxyd und Eisenchlorid wird von der Oxalsäure, ersteres zu Oxydul, letzteres zu Chlorür, reduzirt. Dieselbe Wirkung äußern alle nichtflüchtigen, mehrbasischen stickstofffreien organischen Säuren auf das Eisenoxyd und Eisenchlorid, und zwar entweder erst mit Beihülfe der Wärme, oder schon momentan in der Kälte. Bekannt ist es (s. 1. B. S. 785), daß die Eisenoxydsalze durch Kochen mit Wasser in basische und saure Salze zersetzt werden. Je verdünnter die Auflösung des Eisenoxydsalzes ist, um so niedriger braucht die Temperatur bei der Fällung zu seyn und um so vollständi-

Digitized by Google

ger wird das Eisenoxyd gefällt, so daß bei einer gewissen Verdünnung fast gar kein Eisenoxyd in der Auflösung bleibt, sondern die ganze Masse desselben als basisches Salz sich abscheidet.

Eisensäure. Das Eisen kann, wie Mangan, eine Säure bilden. Wenn man nach Fremy (Compt. rend. T. XII. S. 23) ein Gemenge von Eisenoxyd und Kali, oder besser von Eisenoxyd mit Salpeter und Kali, oder auch mit Kaliumhyperoxyd eine Zeit lang lebhaft rothglüht, so erhält man eine braune Masse, die, mit Wasser behandelt, eine sehr schön violettrothe Lösung gibt. Die in dieser Lösung enthaltene Verbindung, das eisensaure Kali, entsteht auch auf nassem Wege, wenn man Chlor in eine sehr concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist. Die Lösung des eisensauren Kalis in Wasser hat eine schön violettrothe Farbe und ein großes Vermögen, in kleinen Quantitäten der Lösung eine Farbe zu ertheilen. Es fällt auf Zusatz von Ätzkali daraus in dunkelbraunen Flocken nieder, die sich in Wasser wieder auflösen. Das eisensaure Kali scheint weniger stabil als das mangansaure Kali zu seyn. Unter gewissen Umständen (z. B. mit der Zeit in vielem Wasser) zerfällt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in Eisenoxyd, das zu Boden fällt, und in Sauerstoff, der entweicht, während alle Farbe verschwindet. Bei 100° erfolgt diese Zersetzung augenblicklich. Organische Stoffe, z. B. Papier und Zucker, zerstören es sehr schnell. Bisher gelang es nicht, die Eisensäure zu isoliren. So wie man die rothe Lösung mit Säure versetzt und bis zur Sättigung des Kalis gelangt ist, wird Eisenoxyd gefällt und Sauerstoff entbunden. — Poggendorf (Pogg. Annal. LIV. S. 371) hat gefunden, daß, wenn der electrische Strom von der Grove'schen Säule durch eine Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 4 Th. Wasser geleitet wird, und dabei der + Leiter in dem Kali Gußeisen und der — Leiter Schmiedeeisen oder ein anderes Metall ist, sich eisensaures Kali in der Flüssigkeit bildet, wodurch diese bald undurchsichtig roth wird. Schmiedeeisen oder Stahl gibt keine Eisensäure, sondern Sauerstoffgas. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dabei auch der Kohlenstoff des Gußeisens zu Kohlensäure oxydirt wird, und daß sich das Eisen in statu nascenti leichter mit Sauerstoff verbindet, als in dem compacten Zustande von Schmiedeeisen.

Zusatz zu 2. B. S. 941.

Eisenbaum. Die Bildung von Zweigen entsteht dadurch, daß sich eine Blase von kohlens. Gas entwickelt neben einem Niederschlag, welcher jene umgibt; in dem Maaße, wie die Gasblase aufsteigt, wird sie von dem Niederschlag umgeben, so daß sie aus der gefällten kieselsauren Verbindung ein hohles Rohr bildet. Jeder Zweig endigt oben mit einer abgerundeten Spitze und das Rohr ist mit kohlens. Gas gefüllt, wenn sich die Spitze nicht geöffnet hat und die Kohlensäure entwichen ist. Mulder, der die so gebildeten Zweige analysirte, fand darin kieselsaures Eisenoxyd, chemisch verbunden mit kohlensaurem Kali. Die Entstehung des Eisenbaums beruht demnach nur auf der Bildung eines Niederschlags. Das in das Glas ge-

Digitized by Google

brachte Eisensalz löst sich theilweise auf und der aufgelöste Antheil wird von den Gasblasen in die Höhe gerissen. Das Eisensalz erzeugt in Berührung mit dem kieselsauren Kali einen Niederschlag, der in diesem Fall die Form von Zweigen annimmt.

Das Eisen verbindet sich auch mit dem Wasserstoff, eine gasförmige Verbindung darstellend. Dieselbe bildet sich jederzeit, wenn Eisen mit Wasserstoff in statu nascenti zusammenkommt; sie entwickelt sich daher auch bei Entwicklung von Wasserstoffgas aus Eisen und Schwefelsäure. Das Eisen, sich so gerne mit dem Wasserstoff verbindend, verhindert sogar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen die Bildung von Arsenwasserstoff bis zu einem gewissen Grade. Das Eisenwasserstoffgas brennt mit einer am Umkreiß gelben, in der Mitte grünen Farbe, dabei rostfarbige, häufig irisirend metallglänzende Flocken von Eisenoxyd hinterlassend. Wendet man Stahl statt Eisen an, so verhält sich das Gas nicht als Eisen, sondern als Kohlenwasserstoffgas.

Das Arsenik wird im Gußeisen erkannt, wenn man nach **Wöhler** das Eisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst; es entwickelt sich dabei kein Arsenwasserstoffgas. Der kohlige Rückstand wird ausgewaschen und in der Kochhitze mit Kalihydrat oder auch mit Ammoniumsulfhydrat behandelt. Wendet man Kalihydrat an, so vermischt man dieses hernach mit Ammoniumsulfhydrat und kocht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Schwefelarsen aus diesen Flüssigkeiten gefällt. Der Schwefelarsenik wird sublimirt. Oft bleibt ein schwarzer Rückstand von Schwefelmolybdän dabei zurück. Ist die Auflösung des Eisens ohne Wärme geschehen, so geht das Arsen als arsensaures Salz in die Auflösung. Erhitzt man sie nach dem Filtriren bis zum Sieden, so trübt sie sich; der weiße flockige Niederschlag ist arsensaures Eisenoxyd. Dies ist der Grund, warum man das Arsen in dem kohligen Rückstand zu suchen hat, wenn die Auflösung des Eisens unter Erhitzung geschah.

Fluor. 1. B. S. 798. 2. B. S. 943.

Fluorkalium. Fluorwasserstoffsäure bildet mit Kalium unter lebhafter Erhitzung und Wasserstoffgasentwicklung, Fluorkalium. Versetzt man wässerige Fluorwasserstoffsäure in Gefäßen von Silber oder Platin mit ätzendem oder kohlensaurem Kali, so daß die Säure noch ein wenig vorwaltet, so krystallisirt beim Abdampfen unter + 40 das Fluorkalium in farblosen, oft säulenförmig verlängerten, oft mit quadratisch trichterförmig vertieften Flächen versehenen Würfeln. Das Salz schmilzt unter der Glühhitze; es schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. Mit Vitriolöl übergossen, entwickelt es schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen Fluorwasserstoffsäure; es ist durch Chlor zersetzbar und zerfließt schnell an der Luft. Das Fluorkalium löst sich im Wasser unter Wärmeentwicklung; die Lösung macht das Glas matt. Dampft man die Lösung von Fluorkalium sehr langsam in einem Platingefäß ab, bis sich am Boden Krystalle zeigen,

Digitized by Google

und gießt sie dann in eine kalte Platinschale aus, oder versetzt man eine concentrirte Lösung von Fluorkalium mit starkem Alkohol, so erhält man lange strahlige Krystalle eines sehr zerfließlichen wasserhaltigen Fluorkaliums, welches 39,5 — 41,9 PC. Krystallwasser, also 4 At. enthält. (Rose in Poggend. Ann. LVI. S. 556).

Die Fluorsalze geben, mit Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre erhitzt, Flußsäure von sich, welche theils durch den Geruch und theils aus dem Angegriffen- und Mattwerden des Glases leicht erkannt werden kann. Bringt man befeuchtetes Fernambukpapier in die Röhre, so wird es von dem sauren Dampf gelb gefärbt.

Formal. Bildet sich durch Behandlung des Holzgeistes mit Braunstein und Schwefelsäure (s. 2. B. S. 281).

Formyl. Das Radikal der Ameisensäure s. oben S. 38.

Fuligo. 2. B. S. 286.

Mulder (Journ. f. prakt. Chem. XXI. S. 330) hat kürzlich den Ruß von Holz und Torf der Elementar-Analyse unterworfen und gefunden, daß derselbe basisches humussaures Ammoniak, welches in Wasser löslich ist, nebst Naphthalin enthält. Zum Arzneigebrauch sollte nur der Glanzruß aus Kaminen oder Öfen genommen werden, in welchen nur der Rauch vom Buchenholz aufsteigt.

Gelatina. 1. B. S. 804.

Wird zu einer Auflösung von Knochenleim in Wasser Schwefelsäure und saures chromsaures Kali gesetzt und das Ganze erwärmt, so findet eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure statt. Dabei bildet sich Blausäure, Ammoniak und eine kleine Menge einer flüchtigen fetten Säure.

Leimsüß (1. B. S. 807). Dasselbe gibt mit Salpetersäure eine eigenthümliche Säure, die Leimsüßsalpetersäure, die in Krystallen dargestellt werden kann.

Glycerin. Ölsüß. s. 2. B. S. 114.

Guajaksäure.

Aus der Untersuchung von Jahn (Archiv d. Pharmac. XXXIII. S. 257) ergibt sich, daß diese Säure nichts anderes ist, als eine durch hartnäckig anhängendes Öl und Harz verunreinigte Benzoesäure.

Gummi. 2. B. S. 61.

Mit Gummi bezeichnet man im Allgemeinen einen in dem Pflanzenreiche sehr verbreiteten Bestandtheil, welchem die beim arabischen Gummi (2. B. S. 62) beschriebenen Eigenschaften zukommen. Der Hauptcharakter der Gummiarten ist ihre Unfähigkeit zu krystallisiren, ihre Geruch- und Geschmacklosigkeit und ihre Unlöslichkeit in Äther, Alkohol, fetten und ätherischen Ölen. Die meisten verbinden sich leicht mit Basen; wird eine Gummilösung mit Kali versetzt und dann eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol hinzugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der gekocht werden kann, ohne daß er schwarz wird.

Durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser lassen sich die verschiedenen

Digitized by Google

Gummiarten in mehrere Unterabtheilungen bringen: 1.) In kaltem Waſſer lösliches Gummi; a.) Arabin, b.) Schleim. — 2.) In kaltem Waſſer nur aufſchwellendes Gummi; a.) Baſſorin, b.) Ceraſin, c.) Pectin. In ihrem chemiſchen Verhalten haben dieſe verſchiedenen Gummiarten die Eigenſchaft gemein, daß ſie mit Salpeterſäure unter andern Produkten Schleimſäure liefern. Nach ihrer Zuſammenſetzung geordnet, gehören die verſchiedenen Gummiarten zwei Klaſſen durchaus verſchiedener Verbindungen an, welche getrennt werden müſſen, indem ſie, bis auf ihre Geſchmackloſigkeit und Unkryſtalliſirbarkeit, kaum eine andere Eigenſchaft mit einander gemein haben. Das Ceraſin enthält nemlich in ſeiner Zuſammenſetzung Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, die beiden letzteren Elemente genau in dem Verhältniß wie im Waſſer; Schleim, Baſſorin, Pectin enthalten ein größeres Verhältniß von Sauerſtoff (Liebig in Geigers Handb. S. 1256).

1.) In kaltem Waſſer lösliches Gummi: a.) Arabin. Kommt möglichſt rein als arabiſches, Senegalgummi vor. Die Eigenſchaften deſſelben im 2. B. S. 62 beſchrieben worden. — Die verdünnte Auflöſung des Gummis wird an der Luft ſchimmlicht und nimmt eine ſaure Reaktion an.

b.) Lösliches ſchleimiges Gummi, Schleim. ſ. 2. B. S. 65.

Zu dieſen Schleimarten gehört auch der Flöhſamenſchleim, welcher in neuerer Zeit von Henri Braconnot (ſ. B. Rep. 25. S. 190) näher unterſucht worden iſt. 1 Th. Flohſame gibt mit 200 Th. heißen Waſſers einen Schleim, der nach dem Erkalten ſo dick als Eiweiß iſt. Der mit Alkohol gereinigte Schleim (der Alkohol nimmt daraus etwas eſſigſaures Kali, eſſigſ. Kalkerde und Chlorkalium auf) hat ein faſeriges oder häutiges Anſehen; mit Waſſer verſetzt, ſchwillt er zu einer zähen Gallerte auf, welche, mit Waſſer auf einem Tuch gewaſchen, eine gelbliche Flüſſigkeit gibt, die beim Verdunſten 0,3 Gummi hinterläßt. Ein Theil des getrockneten Schleims macht 1000 Th. Waſſer ſo dick und zähe, als es Eiweiß macht. Dieſe Flüſſigkeit iſt vollkommen klar und farblos, ſie geht, obgleich langſam, durchs Filter, bildet beim Abrauchen Häute, welche mit warmem Waſſer wiederum die vorige klebrige Flüſſigkeit darſtellen. Der Flohſamenſchleim hat die größte Ähnlichkeit mit dem Leinſamenſchleim und iſt wahrſcheinlich mit dieſem identiſch.

Braconnot hat die ſchleimige Subſtanz beſchrieben, die bei der Zuckerfabrikation aus weißen Rüben erhalten wurde, desgleichen hat Brown auch den in den Fucineen vorkommenden Schleim einer Unterſuchung unterworfen. Wird dieſer Schleim mit Borax vermiſcht und das Gemiſch freiwillig eintrocknen gelaſſen, ſo haftet daſſelbe ſo ſtark am Glaſe, daß dieſes durch die Zuſammenziehung der trocknen Maſſe zerſprengt wird. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelſ. ſoll er ſich in Arabin verwandeln.

2.) In kaltem Waſſer unlösliches, nur aufſchwellendes Gummi. a.) Baſſorin, Traganthſtoff.

Das Traganthgummi enthält deutlich unter dem Microscop erkennbare Amylon-Körnchen; der durch ſiedendes Waſſer bereitete Schleim färbt

Digitized by Google

sich beim Zusatz von Jodtinktur tief blau. Der mit kaltem Wasser bereitete Salapschleim wird, wie der darin unlösliche Rückstand, durch Jodtinktur blau gefärbt. Der Salapschleim erstarrt, mit reiner Bittererde vermengt, zu einer dichten festen Gallerte; auch mit Borax verdickt sich der Salapschleim. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man diesen Schleim am besten auf die Weise, daß man 5 Gran Salappulver und eben so viel Gi arabic. mit 1 Unze kochendem Wasser in einer Reibschale zusammenreibt. Der Schleim ist von ganz gleichartiger Beschaffenheit und besitzt die gehörige Consistenz.

Das Cerasin (2. B. S. 67) unterscheidet sich von dem Bassorin durch etwas größere Durchsichtigkeit, und daß es sich leichter in Pulver verwandeln läßt, es schwillt auch in Wasser weniger auf, damit eine mehr fadenziehende schlüpfrige Masse gebend.

In der sogenannten Schleimgährung wird auch eine dem Gummi ähnliche Substanz gebildet (s. oben S. 41). Dampft man die gegohrne Flüssigkeit zur Trockne ab und befreit den Rückstand durch Alkohol von aller Milchsäure und Mannit, so bleibt das Gummi zurück, welches sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöst.

Hämatin. Blutroth. 2. B. S. 554. 996.

Formel: $N_6C_{44}H_{44}O_6 + F$.

Ist nicht zu verwechseln mit dem Farbstoff des Blauholzes 1. B. S. 717, welcher ebenfalls Hämatin genannt worden ist, jetzt aber den Namen Hämatoxylin erhalten hat.

Das Hämatin ist im 2. B. S. 996 als Hämatosin beschrieben worden. — Dem zu Pulver geriebenen Blutkuchen läßt sich mit Schwefelsäure das Eisen entziehen. Die rothe Farbe des Bluts rührt nicht vom Eisen her.

Hämatoxylin. 1. B. S. 717.

Dasselbe ist nach Erdmann (Journ. f. pr. Chem. XXVI. S. 193) im reinen Zustand durchaus nicht roth: es ist an sich kein Farbstoff, sondern nur eine farbstoffgebende Substanz, es erzeugt die schönen Farben, die damit hervorgebracht werden können, unter dem gleichzeitigen Einfluß der stärkeren Basen, besonders der Alkalien, und des Sauerstoffs der Luft. Hierbei erleidet es einen Verwesungsproceß, der in einigen Fällen bei der Bildung blauer und rother Produkte stehen bleibt, in andern aber fortschreitend die zuerst gebildeten farbigen Stoffe wieder zerstört und mit der Verwandlung des Farbstoffs in eine braune, im Wasser lösliche Substanz endigt, die Ähnlichkeit mit einigen Modersubstanzen besitzt. — Die Farbe des Hämatoxylin wechselt nach der Größe der Krystalle vom blassen Strohgelb bis zum Honiggelben, ohne alle Beimischung von Roth. Zerrieben geben die Krystalle ein weißes oder blaßgelbes Pulver. Sie sind durchsichtig, meist stark glänzend und können bis zur Länge einiger Linien erhalten werden. Der Geschmack des Hämatoxylin ist intensiv süßholzartig und sehr lange im Mund anhaltend, ohne alle Beimischung von adstringirendem oder bitterm Geschmack.

Digitized by Google

Die bei der Beschreibung des Hämatoxylin im 2. B. S. 717 befindliche Angabe, daß es zusammenziehend, scharf und bitter schmecke, ist nur auf das unreine Präparat anwendbar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in der Siedhitze leicht und mit gelber Farbe löslich, die geringste Spur von Ammoniak färbt die Lösung gelbroth. An der Luft färbt sich die Lösung vom Rande aus allmählich roth; dieß rührt aber nur vom Ammoniak her, denn in reinem Sauerstoffgas erfolgt diese Färbung nicht, sie entsteht aber sogleich, wenn Ammoniak hinzutritt. Wird das Hämatoxylin in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt es sich an der dem Licht zugekehrten Seite röthlich. Das übrige Verhalten des Hämatoxylin gegen andere Körper kann am angeführten Ort nachgesehen werden.

Harmalin ist eine von Göbel in dem Samen von Peganum Harmala entdeckte organische Base. Sie krystallisirt in durchscheinenden, ins Bräunlichgelbe spielenden Krystallen. Sie gibt mit den Säuren gelb gefärbte krystallisirbare Salze. Durch Oxydation wird es in einen sehr schönen basischen Farbstoff verwandelt, welchen Göbel Harmala nennt (s. Annal. d. Pharmac. XXXVIII. S. 363).

Humus und Humussäure. Der Humus ist eines der Hauptprodukte der Fäulniß und Verwesung von Pflanzenstoffen, er macht einen Gemengtheil der Acker- und Dammerde aus. Der in Alkalien losliche Antheil des Humus hat den Namen Humussäure, der darin unlösliche Theil den Namen Humin erhalten. Man erhält den Humus auf künstliche Weise durch Behandlung des Torfs, der Holzfaser, des Ofenrußes, der Braunkohlen mit Alkalien, oder durch Zersetzung des Zuckers, der Stärke, des Milchzuckers vermittelst Säuren, oder durch Berührung alkalischer Lösungen der Gerb- und Gallussäure mit der Luft. Je nach der Einwirkung der äußeren Agentien erhält man braune oder schwarze Körper; erstere nennt Mulder Ulmin und Ulminsäure; letztere Humin und Huminsäure. Ein wesentlicher Gehalt an Stickstoff begründet noch die Unterscheidung einer stickstoffhaltigen und stickstofffreien Huminsäure. Ulmin und Humin sind amorph, geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich. Die Ulmin- und Huminsäure sind amorph, geschmack- und geruchlos, röthen Lakmus, bilden mit Alkalien lösliche Salze. Die Ulminsubstanzen gehen bei Luftzutritt, Wasserstoff verlierend und Sauerstoff aufnehmend, in Huminsubstanzen über. Die Huminsäure absorbirt selbst das Ammoniak aus der Luft. Es scheinen mehrere specifisch verschiedene Arten humusartiger Stoffe zu existiren. Die durch Alkalien ausziehbare Torfhumussäure ist von stets gleicher Beschaffenheit. Sie erscheint hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser in zweierlei Zuständen. Die bei 100 getrocknete Säure ist im Wasser fast ganz unlöslich, das Hydrat aber ist im Wasser ziemlich leicht löslich. — Die Quellsäure und Quellsatzsäure (1. B. S. 650) erzeugen sich vorzüglich bei der Fäulniß vegetabilischer Substanzen.

Hydrargyrum. Quecksilber. 1. B. S. 812. 2. B. S. 943.

Reinigung des Quecksilbers. Zusatz zu S. 814.

Digitized by Google

Man reinigt das Queckſilber am einfachſten auf die Art, daß man es längere Zeit (6—12 Tage) mit einer Miſchung aus 1 reiner Salpeterſäure und 1 Th. Waſſer, oder noch beſſer, mit verdünnter ſalpeterſaurer Queckſilberoxydlöſung unter öfterm Umſchütteln warm digerirt. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man mittelſt eines blanken Kupferblechs, worauf man einen Tropfen von der Flüſſigkeit fallen läßt, ob ſich noch Queckſilber darin aufgelöſt befindet. Iſt dies der Fall, ſo trennt man das Metall mit Hülfe eines Trichters mit enger Mündung von der Flüſſigkeit und wäſcht es mit reinem Waſſer wohl aus. Enthielt aber die Flüſſigkeit kein Queckſilber, ſo muß eine neue Portion Salpeterſäure oder Queckſilberlöſung zugeſetzt, und die Digeſtion fortgeſetzt werden. Aus der Flüſſigkeit kann man zuletzt das aufgelöſte Queckſilber mittelſt Kochſalzauflöſung als Calomel ausfällen.

Prüfung des Queckſilbers auf andere Metalle. Zuſatz zu 1. B. S. 818. Duflos gibt folgendes Verfahren an: Man erhitzt das zu prüfende Queckſilber mit einer Miſchung aus einer Drachme Liq. ferri muriat. oxydati und 2 Unzen Waſſer, filtrirt die Flüſſigkeit vom Queckſilber ab, ſetzt derſelben Ätzlauge im Überſchuß zu, digerirt das Ganze heiß und leitet, nachdem die Flüſſigkeit vom Niederſchlag abfiltrirt worden, Schwefelwaſſerſtoffſäure in hinreichender Menge hinein. Entſteht hierbei, auch nach Zuſatz von Salzſäure, kein Niederſchlag, ſo iſt das Queckſilber frei von andern Metallen. Ein entſtehender dunkler Präcipitat durch Schwefelwaſſerſtoffſ. in der alkaliſchen Flüſſigkeit würde Blei, ein weißer Zink zu erkennen geben, eine blaßgelbe Trübung beim Anſäuren mit Salzſäure würde Zinn verrathen.

Queckſilberoxydul. Zuſatz zu 1. B. S. 818.

Duflos (Archiv d. Pharmac. XXIII. S. 307) hat folgende Bereitungsmethode des Queckſilberoxyds angegeben. Man vermiſcht 1 Theil ſtarke Kalilauge mit 16 Th. Alkohol von 0,82, filtrirt, nimmt von der filtrirten Flüſſigkeit $\frac{1}{12}$ ab, ſetzt nun, unter fortgeſetztem Umrühren mit einem Glasſtab, eine Löſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul hinzu, bis die Flüſſigkeit auf Lakmuspapier ſauer zu reagiren anfängt, vermiſcht dann damit genau das abgenommene $\frac{1}{12}$, ſammelt das gefällte Oxydul auf einem Filtrum, wäſcht daſſelbe, nachdem die alkoholiſche Flüſſigkeit davon abgelaufen iſt, mit Waſſer wohl aus und trocknet es in gelinder Wärme. Das ſo dargeſtellte Oxydul hat einen kleinen Stich ins Grüne, iſt theilweiſe in Blauſäure und blauſäurehaltigen deſtillirten Wäſſern zu Cyanqueckſilber, unter Ausſcheidung von metalliſchem Queckſilber, löslich.

Queckſilberoxyd. Zuſatz zu 1. B. S. 821.

Du Menil (Archiv der Pharm. XXXIII. S. 294) bereitet das Queckſilber auf naſſem Wege nach folgender Angabe: Queckſilber wird in der Wärme in Salpeterſäure von 1,33 ſp. Gew. aufgelöſt, ſo daß ein kleiner Überſchuß von Queckſilber bleibt. Die Auflöſung wird noch warm, ehe ſich Kryſtalle abſetzen, in reichliches deſt. Waſſer, etwa das 20fache ihres Volums, gegoſſen und der Flüſſigkeit ſo lange kohlenſaures Natrum, in 4

Digitized by Google

bis 5 Th. Waſſer aufgelöſt, hinzugemiſcht, als noch Trübung erfolgt. Auf 4 Th. aufgelöſtes Queckſilber kann man 3 Th. Natrumſalz nehmen und dann noch durch Zuſatz von kleinen Portionen des Salzes die Ausfällung beendigen. Der Präcipitat, anfangs weiß, wird allmählich roth. Er läßt ſich gut auswaſchen und bald gänzlich von noch anhängendem Natrumſalz befreien.

Leitet man einige Zeit trocknes Ammoniakgas über kaltes Queckſilberoxyd, ſo verwandelt ſich letzteres in waſſerfreies ammoniakaliſches Oxyd. Wird nun über dieſes bei 150 C. fortwährend Ammoniak geleitet, ſo lange ſich noch Waſſer bildet, ſo geht es in Queckſilberſtickſtoff über, ein mattbraunes Pulver bildend, welches, ſelbſt in ſehr kleinen Portionen bis auf einen gewiſſen Punkt erhitzt, ſich mit einer ſehr ſtarken Detonation und Lichterſcheinung zerſetzt.

Queckſilber und Blei. Wenn man eine ſolide, ein Viertelzoll ſtarke, 7 Zoll lange Bleiſtange heberförmig krümmt, den kürzern Schenkel in ein Gefäß mit Queckſilber, unter den längern aber ein Glas ſtellt, ſo geht im Verlauf mehrerer Tage alles Queckſilber durch die Poren der Maſſe fort. Kaltgehammertes Blei zeigt die Erſcheinung kaum; die Durchdringung findet auch natürlich beſſer den Blättern parallel, als quer durch ſie hindurch ſtatt. Gießt man Queckſilber in eine von einer Bleiplatte gebildete Kapſel, ſo erſcheinen eher Queckſilberkügelchen an den obern Rändern, als ſie durch den Boden dringen.

Jervin. Von Simon in der Wurzel von Veratrum album aufgefunden (2. B. S. 929). Das alkoholiſche Extract der Wurzel wird mit Waſſer, welches mit Salzſäure ſauer gemacht iſt, einigemal ausgekocht, und die ſaure klare Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Natrum präcipitirt. Der Niederſchlag wird in Alkohol gelöſt, die Löſung durch Kohle entfärbt, und durch Deſtillation der Alkohol faſt gänzlich abdeſtillirt. Der Rückſtand wird nochmals mit Alkohol angefeuchtet und wieder ausgepreßt. Der Rückſtand iſt faſt reines Jervin. In der ausgepreßten Flüſſigkeit befindet ſich ein Gemenge von Jervin und Veratrin. Sie wird zur Trockne verdunſtet und der Rückſtand mit verdünnter Schwefelſäure ausgekocht. Beim Erkalten ſchlägt ſich ſchwefelſaures Jervin zu Boden, während ſchwefelſaures Veratrin gelöſt bleibt. Das ſchwefelſaure Jervin wird durch kohlenſaures Natrum in der Siedhitze zerſetzt.

Das Jervin bildet mit Schwefel-, Salpeter- und Salzſäure Verbindungen, welche in Waſſer ſehr ſchwer löslich ſind, wodurch es ſich deutlich von Veratrin unterſcheidet. Eſſigſäure und Phosphorſäure bilden harzige, leicht lösliche Verbindungen. Die ſchwer löslichen Salze ſind in Alkohol löslich. Der Name Jervin iſt daher genommen, daß die Spanier das Gift aus Helleborus albus, de Jerva nannten.

Indigo. 1. B. S. 843. Formel: $C_{16}N_2H_{10}O_2$.

weißer Indigo. Formel: $C_{16}N_2H_{12}O_2$.

Der weiße Indigo (1. B. S. 844) unterſcheidet ſich von dem blauen

Digitized by Google

dadurch, daß er ein Äquivalent Wasserstoff mehr enthält, sein Sauerstoffgehalt ist aber nicht kleiner, als wie der des blauen. Man kann den Wasserstoff in der Form von Wasser darin annehmen und dann ist

blauer Indigo: $C_{16}N_2H_{10}O_2$.

weißer Indigo: $C_{16}N_2H_{10}O + H_2O$;

es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxyds, ähnlich wie das Manganoxydulhydrat, was sein Wasser abgibt, indem es in eine höhere Oxydationsstufe, in eine Art von Hyperoxyd, übergeht. Der weiße Indigo ist ein Körper, welcher sich mit Oxyden verbindet, es ist also anzunehmen, daß bei seiner Trennung von Alkalien ein Äquivalent des Metalloxyds ersetzt wird durch ein Äquivalent Wasser. Der Übergang des weißen Indigo's in den blauen ist von einer Sauerstoffaufnahme bedingt. Bei seiner Oxydation tritt das Hydratwasser aus und es vermindert sich sein Gewicht beim Übergang in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs.

Fritzsche stellte das reine Indigblau auf nassem Wege krystallisirt dar. Er bediente sich statt des Wassers, des Alkohols und wandte Traubenzucker statt der gewöhnlichen Reduktionsmittel in Verbindung mit Alkalien an. Nach seiner Vorschrift (Pharm. Centr.-Bl. 1843 S. 4) bringt man gewöhnlichen Indigo in eine heiße alkoholische Kali- oder Natrumlösung und setzt derselben eine ebenfalls heiße alkoholische Lösung von Traubenzucker zu. In wenigen Augenblicken reduzirt sich das Indigblau und es entsteht eine bei völligem Ausschluß der Luft gelbrothe, einen angenehmen Blumengeruch besitzende Lösung; diese zieht, mit der Luft in Berührung stehend, mit großer Energie Sauerstoff aus derselben an, geht dabei, Indigblau im krystallisirten Zustand absetzend, mit einem prachtvollen Farbenspiel durch alle Nüancen von Roth und Violett in Blau über, und bildet nach vollendeter Oxydation eine braune Flüssigkeit mit darin schwimmenden, im Sonnenlicht mit der bekannten Kupferfarbe sehr schön glänzenden blättrigen Krystallen von Indigblau. Alle den Indigo verunreinigten Substanzen sind entweder gleich anfangs ungelöst geblieben, oder die, welche in die Auflösung mit übergegangen sind, bleiben darin auch nach dem Ausscheiden des Indigblaus gelöst. Dieses auf dem angezeigten Wege erhaltene Indigblau bildet ein gröbliches Pulver, welches sich durch eine, besonders im Sonnenlicht sehr glänzende Kupferfarbe auszeichnet und dadurch auf den ersten Blick seine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen gibt. Man erhält auch augenblicklich eine sogenannte Küpe, wenn man Wasser, Indigo, Traubenzucker und Natrumlosung zusammenbringt; trennt man die Flüssigkeit von dem Ungelösten, so oxydirt sich diese beim Schütteln an der Luft. Hierbei bildet sich nach Liebig Ameisensäure.

Aus dem Indigo können durch Behandlung mit andern Stoffen verschiedene Produkte gebildet werden. So entsteht durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali als Oxydationsprodukt des Indigo's das Isatin $= C_{16}N_2H_{10}O_4$, welches sich aus

Digitized by Google

der Flüssigkeit beim freiwilligen Verdunsten derselben in dunkelmorgenrothen oder gelbrothen Prismen von starkem Glanz ausscheidet. Es ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich; die Auflösung, der Haut einen unangenehmen Geruch ertheilend, färbt dieselbe roth. Es zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, mit Flamme verbrennend. Durch Chlor wird es in 2 neue Stoffe, Chlorisatin und Bichlorisatin, verwandelt.

Durch Auflösen des Isatins in Kalilauge geht dasselbe beim Erwärmen in eine Säure, Isatinsäure, über, die sich mit dem Kali verbindet; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man das Salz krystallisirt in farblosen kleinen Prismen. Zersetzt man die Auflösung des isatinsauren Kalis mit Bleizucker und scheidet aus dem Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoffs die Säure aus, so erscheint letztere bei freiwilligem Verdampfen als Isatinsäurehydrat in Gestalt eines weißen, kaum krystallinischen Pulvers. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässerigen Auflösung zersetzt in Isatin und Wasser. Die löslichen isatinsauren Salze werden in ihren Auflösungen beim Erwärmen zersetzt, die Flüssigkeit, sich rasch rothgelb färbend, setzt dann beim Erkalten Isatin in Krystallen ab. Die Isatinsäure hat dieselben Bestandtheile wie das Isatin plus 1 At. Wasser.

Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Indigblau entstehen 2 Säuren, die Indigsäure, Anilsäure und die Kohlenstickstoffsäure, Picrinsalpetersäure. Beide Säuren sind im 1. B. S. 849 beschrieben worden.

Die Kohlenstickstoffsäure, welche nach der Formel $C_{12}N_6H_4O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt ist, wird aus der Indigsäure, so wie auch direct aus dem Indigo, dem Salicin, Coumarin, Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure dargestellt.

Chlor wirkt im trocknen Zustande selbst bei 100 nicht zersetzend auf Indigblau. Leitet man aber längere Zeit Chlor in mit Wasser angerührtes Indigblau, so wird die ganze Masse gelb; unterwirft man diese der Destillation, so geht mit dem Wasser ein in weißen Schuppen erscheinender Körper über. Derselbe hat den Namen Chlorindopten $H_4C_8Cl_2O$ erhalten; er ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht auflöslich, aus letzterer Lösung beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidend; sein Geruch ist sehr unangenehm.

Es entstehen nun durch Behandlung des Chlorindopten mit Ätzlauge wieder anderweitige neue Substanzen, so wie auch aus der Flüssigkeit, woraus das Chlorindopten abdestillirt worden, sich mit heißem Wasser ein gelbes krystallinisches Pulver abscheiden läßt, welches wieder aus zwei verschiedenen Stoffen, Chlorisatin und Bichlorisatin besteht. Auch diese erleiden durch Einwirkung der Alkalien eine weitere Umänderung und werden in zwei einander zwar sehr ähnliche, aber doch verschiedene Säuren zerlegt. Chlorisatin und Bichlorisatin werden auch durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in 2 weiße Pulver verwandelt, die beide einander eben-

Digitized by Google

falls sehr ähnlich sind. Werden Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol gelöst und mit Chlor behandelt, so bildet sich eine ölige Schicht mit eingemengten glänzenden Blättchen (Chloranil), welche letztere sich durch Einwirkung von Kalilauge in Chloranilsäure verwandeln. Wirkt Ammoniak auf Chloranil ein, so bildet sich Chloranilammon in glänzenden, kastanienbraunen Krystallen, aus welchen durch Salzsäure oder Schwefelsäure das Chloranilam ausgeschieden wird, welches in großen, demantglänzenden, schwarzen Nadeln erscheint.

Concentrirte Ätzlauge löst das Indigblau mit tiefgelbrother Farbe auf, aus der Auflösung wird durch eine Säure eine kermesbraune flockige Substanz, die Chrysanilsäure, gefällt, die durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren sich in zwei neue Körper, nemlich einen unlöslichen, blauschwarzen, indifferenten Körper (Anilin), und in eine aufgelöst bleibende Säure (Anthranilsäure) verwandelt. Eine verdünnte Auflösung des Indigblaus in Ätzlauge verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe, sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in krystallinischem Zustande absetzt. In der überstehenden Flüssigkeit ist Chrysanilsäure an Kali gebunden enthalten.

In den im 1. B. S. 846 erwähnten Indigküpen ist der Indigo im reduzirten Zustande erhalten. Man unterscheidet warme und kalte Küpen. Zur warmen Küpe wird ein Gemenge aus fein gemahlenem Indigo, Waid, Krapp, Pottasche und Wasser in einem eisernen Kessel bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann frischgelöschter Kalk zugesetzt und das Ganze sich selbst überlassen, wo durch eine im Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulniß eintritt. In Folge dieser Fäulniß wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Kalk führt das doppelt kohlensaure Kali in Ätzlauge zurück, welches den reduzirten Indigo in Auflösung erhält, er dient ferner auch dazu, um das aufgelöste Indigbraun aus der Küpe auszufällen. Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau.

Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden die wollenen Tücher vermittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande ¼ PC. Indigo. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

Wenn die Fäulniß des Waids im Anfang zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reduzirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Übelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läßt sich mit Vortheil der Stärkzucker anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkzucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten.

Unter kalter Küpe versteht man eine Auflösung von weißem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur

Digitized by Google

von einer Mischung aus Indigo, kupferfreiem Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser erhält.

Neuere Untersuchungen über den Indigo sind von Laurent in den Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Série III. 1841 Nov. p. 371—383 und Dec. p. 462 bekannt gemacht worden. Es finden sich hier die meisten Körper wieder, welche schon von Erdmann beschrieben sind (s. Journal für prakt. Chem. XXiV. S. 1), aber auch manche neue, weshalb ich auf die oben citirte Abhandlung, die sich auch im Pharm. Centr.-Bl. 1842 S. 245 ins Deutsche übersetzt befindet, verweise.

Iodum. 1. B. S. 350. 2. B. S. 946.

Zusatz zu S. 852. Krystallisationsfähigkeit des Jods.

Die Jodkrystalle werden am besten und schönsten erhalten, wenn man Jod in flüssiger Jodwasserstoffsäure auflöst und diese Auflösung in einer unvollständig verschlossenen Flasche stehen läßt. Dann oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten der nur sparsam sich wechselnden Luft zu Wasser, und das sich davon abscheidende Jod schießt allmählich in Krystallen an, die beständig an Größe zunehmen. Die Krystalle haben dieselbe dunkelgraue Farbe und denselben Glanz wie Mangansuperoxyd. So wie das Jod gewöhnlich im Handel vorkommt, stellt es kleine Krystallschuppen dar, an denen man keine regelmäßige Gestalt bemerken kann.

Zusatz zu 1. B. S. 853. Verbindungen des Jods mit Sauerstoff. Mit Sauerstoff soll sich das Jod in 4 Verhältnissen verbinden, zu Jodoxyd, jodige Säure, Jodsäure und Überjodsäure (1. B. S. 857. 2. B. S. 949). Das Jodoxyd bildet sich, wenn man Sauerstoffgas durch ein schwach glühendes gekrümmtes Kupferrohr in den Tubulus einer durch die Alkohollampe erhitzten leeren Retorte leitet und durch deren Hals einen mit Jod gefüllten Löffel so einschiebt, daß der Strom des heißen Sauerstoffgases sogleich das Jod trifft. Das verdampfende Jod verwandelt sich in bernsteingelbe Dämpfe, welche sich im Retortenhals zu einer durchsichtigen, zuerst fast starren, dann ölig werdenden Masse verdichten. Das Jodoxyd ist ein dickes bräunlichgelbes Öl, völlig verdampfbar, nach jodiger Säure riechend, von herbem, widrigem Geschmack, welches mit Wasser und Alkohol gefärbte Lösungen bildet. Die wässerige Lösung wird durch Kali sogleich entfärbt, ohne Fällung von Jod.

Jodige Säure ist noch sehr problematisch. Die von Sementini und Pleischel durch Destillation eines innigen Gemengs von Jod und chlorsaurem Kali dargestellte jodige Säure ist nach Wöhler Chlorjod.

Jodsäure und Überjodsäure sind an dem oben angeführten Ort beschrieben worden.

Zusatz zu S. 854. Jodstickstoff. Derselbe ist noch gefährlicher als Chlorstickstoff, weil er nicht allein in trocknem Zustande durch die leiseste Berührung, ja öfters sogar von selbst explodirt, sondern weil seine Explosion auch selbst unter der Flüssigkeit durch stärkere Berührung erfolgt. Im Dunkeln ist dabei ein schwaches Licht zu bemerken. Die Produkte der Detona-

Digitized by Google

tion bestehen aus Jod und Stickgas, die sich in Gasform zu einander verhalten, wie 3:1.

Jodstärke. (Zusatz zu 1. B. S. 352 und 853).

Böttger (Annal. d. Chem. u. Pharmac XXXIII. S. 338) hat folgende Bereitungsmethode der Jodstärke angegeben: Man löst ein wenig Stärke in einer Lösung von Jodkalium durch Kochen auf und filtrirt sogleich. Zu dieser Lösung mischt man Chlorwasser, welches jedoch nicht in größerer Menge zugesetzt wird, als zur Sättigung des Kaliums erforderlich ist. Die Stärke fällt sogleich in dunkelblauen Flocken nieder, die Spuren von Salzsäure enthalten. Man erhält die Jodstärke ebenfalls, (wie auch schon 1. B. S. 332 angegeben worden) wenn Stärkekleister mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, so daß eine klare Auflösung entsteht, die man mit einer Auflösung von Jod in Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man bringt letztern auf ein Filter, läßt ihn abtropfen und wäscht ihn mit kaltem Wasser, bis die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt durchfließt, mithin alle anhängende Säure weggenommen ist. Die Eigenschaften der Jodstärke sind im 1. B. S. 332 beschrieben; es ist noch hinzuzufügen, daß die trockne Jodstärke die Feuchtigkeit der Luft anzieht und klebrig wird.

Zur Entdeckung des Jods in Mineralwassern durch Stärke vermischt man das zu prüfende Wasser mit etwas Stärkmehlkleister und setzt tropfenweise Salpetersäure zu; oder man dampft das Mineralwasser zur Trockne ab, übergießt den Rückstand in einem verschließbaren Gefäß mit Vitriolöl und hängt mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier in die Öffnung des Gefäßes, die man nachher verschließt. Die Erscheinung der blauen Farbe ist in beiden Fällen ein Beweis für das Vorhandenseyn von Jodmetallen.

Zusatz zu 1. B. S. 859. u. 2. B. S. 949. Kalium jodatum. Jodkalium. KI2.

Die im 2. B. S. 950 erwähnte Darstellungsweise des Jodkaliums nach Turner ist auch von Otto Eder und Capaun (Archiv d. Pharm. XXIX. S. 314. und XXXI. B. S. 36) als sehr zweckmäßig erkannt worden. Doch enthält das nach dieser Methode bereitete Salz immer Spuren von Schwefelsäure, welche durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Jodsäure gebildet zu werden scheint. Zum pharmaceutischen Gebrauch ist es jedoch hinlänglich rein, da Spuren von schwefelsaurem Kali keinen Nachtheil bringen können. Bei Befolgung dieser Methode verfährt man am besten auf folgende Weise: In Ätzkalilauge von 1,33 sp. Gew. trägt man unter Anwendung gelinder Wärme so viel Jod ein, daß die Auflösung von etwas überschüssigem Jod braun gefärbt erscheint. Die Auflösung wird nun mit so viel Wasser verdünnt, daß sich das ausgeschiedene jodsaure Kali vollkommen auflöst. In diese Lösung wird jetzt ein anhaltender Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung von Schwefel trübt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdunstet, wobei bis zuletzt ein neutrales Jodkalium erhalten wird. Es ist nothwendig, immer etwas mehr Jod in der

Ätzlauge zu lösen, als dieselbe binden kann, um sicher zu seyn, daß das Kali vollkommen gesättigt ist. Ist die angewandte Ätzlauge kohlensäurehaltig, so ist es um so mehr nöthig, einen angemessenen Überschuß von Jod zuzusetzen, weil sonst leicht ein alkalisches, kohlensäure- und schwefelhaltiges Salz erhalten wird. Die Verdünnung der Lauge vor dem Hineinleiten von Schwefelwasserstoff ist auch deshalb nothwendig, weil sonst der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt, einen Theil des vorhandenen freien Jods einhüllt, und so dasselbe der fernern Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht. Die vollkommene Zersetzung des jodsauren Kalis ist erfolgt, sobald die in einem bedeckten Gefäß gestandene Lauge nach 24 Stunden noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Enthält die Lauge nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen freie Jodwasserstoffsäure, welches bei Anwendung eines großen Überschußes von Jod leicht seyn kann, so sättigt man die Flüssigkeit mit kohlens. Kali, weil sonst das Jodkalium durch Zersetzung der anhängenden Jodwasserstoffsäure sich nach einiger Zeit gelb färbt.

Da bei Befolgung dieser Methode die Zersetzung des jodsauren Kalis durch Schwefelwasserstoff nur langsam vollständig erfolgt, so daß dem Jodkalium sehr häufig jodsaures Salz beigemengt bleibt, so geben Herzog und Wöhler (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. S. 223) der im 1. B. S. 860 beschriebenen Methode, das Eisencyanür durch kohlens. Kali zu zerlegen, den Vorzug. Die einzige Schwierigkeit bei Befolgung derselben besteht darin, den richtigen Moment der vollständigen Zersetzung zu treffen, so daß weder Eisensalz unzersetzt bleibt, noch kohlensaures Kali im Überschuß hinzukommt. Das letztere Versehen ist jedoch leicht durch Zumischung von etwas Jodwasserstoffsäure zu verbessern.

Verunreinigungen des Jodkaliums. Zusatz zu 1. B. S. 862.

Jodsaures Kali, welches dem nach der Pr. Pharm. bereiteten Jodkalium immer beigemengt ist, gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Auflösung des Salzes bei Zusatz von Salzsäure oder Weinsteins. sich bräunt, durch Abscheidung von Jod. — Schwefelhaltige organische Materie mischt sich dem Jodkalium bei, wenn zu dessen Bereitung zugleich Alkohol und Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelmetall angewendet wird. Ein solches Jodkalium hat einen widrigen Geruch, dem der Asa foetida ähnlich, nimmt beim Erhitzen eine graubraune Farbe an und entwickelt schweflige Säure. Der Rückstand, mit Wasser behandelt, läßt schwefelhaltige Kohle zurück und die Auflösung hält neben Jodkalium schwefelsaures Kali.

Natrium jodatum. Jodnatrium. NaI2. Zusatz zu 1. B. S. 863. und 2. B. S. 951.

Das Jodnatrium krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, welche 20,23 PC. Wasser enthalten. Bei Temperaturen über + 30 krystallisirt es in wasserfreien Würfeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfließt selbst an der Luft.

Digitized by Google

Jodammonium. Zusatz zu 1. B. S. 865.

Trocknes Jod absorbirt trocknes Ammoniakgas. Die Verbindung entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Jod mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. Es ist eine schwarzbraune, metallglänzende, sehr zähe Flüssigkeit, deren Glanz und Zähigkeit bei einem Überschuß von Ammoniak abnimmt. Es entwickelt beim Erhitzen einen Theil des Ammoniaks und verdampft dann unzersetzt mit violetter Farbe. Es besteht nach Millon aus Jodstickstoff und Hydriod-Ammoniak.

Ammon. jodat. Jodammonium wird zum Arzneigebrauch nach folgender Vorschrift des Pariser Codex bereitet: Man bereitet sich zuerst Jodeisen dadurch, daß man in einen Glaskolben 500 Th. Wasser gießt und damit 100 Th. Jod, welches zuvor zu Pulver zerrieben wurde, und 30 Th. reine Eisenfeile zusammenreibt, so lange bis die anfangs braune Farbe der Flüssigkeit verschwunden oder in eine blaßgrünliche umgewandelt ist. Durch gelindes Erwärmen kann man die Bildung und Auflösung des Jodeisens befördern. Hierauf filtrirt man die Solution, wäscht die rückständigen Eisenfeilspäne mit etwas Wasser aus, und versetzt nun das Filtrat mit so viel kohlensaurem Ammoniak als nöthig ist, um alles Eisen als Carbonat zu fällen. Ein Ammoniaküberschuß schadet übrigens nichts, ist im Gegentheil vortheilhaft, um beim Abdampfen des Jodammoniums die Zersetzung des Salzes zu verzögern. Nachdem die Flüssigkeit filtrirt ist, wird sie in einer Retorte oder Porzellanschale bei gelindem Feuer zur Trockne abgedampft. Um das Salz weiß zu erhalten, muß man beim Abdampfen von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzufügen, und dasselbe, sobald es trocken ist, sogleich in einer luftdicht zu verschliessenden Glasflasche aufbewahren.

Das Jodammonium ist weiß, sublimirbar und im Wasser sehr leicht löslich; an der Luft zerfließt es und, sich bald zersetzend, wird es unter Ammoniakentwicklung gelb und braun. Es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure eine rothbraune Masse bildend.

Baryum jodatum. Jodbaryum. BaI2. Bildet sich, wenn man Jodwasserstoffsäure über glühenden Baryt leitet, unter Feuererscheinung. Man erhält denselben, wenn man in Wasser gelöstes Einfach-Schwefelbaryum so lange mit einer gesättigten Lösung des Jods im Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag von Schwefel entsteht, kocht das farblose Filtrat rasch, damit die Luft nicht einwirke, fast bis zur Trockne ein, löst die Masse in wenig Wasser, filtrirt schnell und kocht das Filtrat im Glaskolben rasch völlig ein. Das Jodbaryum ist weiß, nicht schmelzbar, aus Nadeln bestehend, wird bei Zutritt der Luft erhitzt in Baryt und verdampfendes Jod verwandelt. Das Jodbaryum löst sich sehr leicht in Wasser, ohne an der Luft zu

Digitized by Google

zerfließen (nach Henry ist es aber sehr zerfließlich). Die wässerige Lösung gibt beim Abdampfen sehr feine Nadeln von gewässertem Jodbaryum. Die Lösung verwandelt sich an der Luft unter Fällung von kohlensaurem Baryt in jodhaltiges Jodbaryum. Auch in Alkohol löst sich das Jodbaryum sehr leicht.

Calcium jodatum. Jodcalcium. CaI2. (1. B. S. 863).

Zusatz zu S. 863. Die Auflösung des Jodcalciums in Wasser gibt beim Abdampfen und Erkalten lange Nadeln von gewässertem Jodcalcium. Eine concentrirte wässerige Lösung des Jodcalciums löst Jod reichlich auf, und bildet, damit gesättigt, eine schwarze Flüssigkeit, welche, in der Evaporationsglocke neben Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk verdunstet, große, schwarzgraue, fast metallglänzende Krystalle liefert. — Aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung fällt Kalkhydrat eine schwarze pulvrige basische Verbindung, welche bei Zusatz von mehr Wasser unter Ausscheidung von Jod zersetzt wird.

Arsenicum jodatum. Jodarsen. As2I6. 1. B. S. 863.

Nach Wackenroder (Archiv d. Pharmac. XXXII. S. 81) werden zur Darstellung dieses Präparats 1. Gran fein zerriebenen, sublimirten Arsens (Cobaltum officinale wird über einer Spiritusflamme sublimirt in einer knieförmig gebogenen Glasröhre) und 6 Gran reinen Jods mit etwa 2 Drachmen Wassers übergossen und eine Stunde lang gelinde digerirt. Die von überschüssigem Jod bräunliche Auflösung wird bei gelinder, zuletzt die Temperatur von 50° C. nicht überschreitenden Wärme zur Trockne abgedampft, welches Abdampfen mit Vorsicht geschehen muß, damit nicht neben freiem Jod auch Arsensuperjodür in weißen Dämpfen sich verflüchtige. Am Besten läßt man die letzten Antheile von Feuchtigkeit und freiem Jod bei mittlerer Temperatur in einer mit einer Glastafel bedeckten Schale verdampfen. Während des Abdampfens zeigen sich bisweilen weiße, glänzende Krystallschuppen in der Flüssigkeit, die sich in dem eingetrockneten Salz nicht finden, aber sich durch Auswaschen des noch nicht völlig eingetrockneten Salzes auf einem Filter mit wenig Wasser bilden. Diese bestehen nach Pleson aus arseniger Säure, Arsensuperjodür und Wasser. Das eingetrocknete rothe Salz, in 6 Unzen Wasser gelöst, gibt eine klare, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, die in der Drachme $\frac{1}{48}$ Gr. Arsens und $\frac{5}{48}$ oder fast $\frac{1}{9}$ Gr. Jods enthält. Dieser Liquor superjodureti Arseniei reagirt sauer, wird von Kalkwasser, Chlorcalcium und Ammoniak nicht verändert; Schwefelwasserstoffgas fällt daraus Arsensupersulphür, Amylon wird weder im gepulverten, noch im gekochten Zustande davon gebläuet, selbst nicht bei Zusatz von Schwefelsäure, sondern erst durch zugefügte concentrirte Salpetersäure; Silbernitrat fällt daraus Jodsilber und die davon befreite stark saure Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Ammoniak nur einen eigelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Digitized by Google

Antimonium jodatum. Jodantimon. $Sb2I6$.

Zusatz zu 2. B. S. 952.

Das Jodantimon wird in der Hitze dunkler, erweicht sich weiterhin, schmilzt und verflüchtigt sich endlich in dunkelvioletten, in größerer Hitze mehr scharlachrothen Dämpfen, die sich als brillanter Überzug an den Wänden des Kölbchens absetzen. Von Wasser wird es in eine braune Flüssigkeit und in ein unlösliches gelbes Pulver zersetzt, ähnlich von Alkohol.

Argentum jodatum. Jodsilber. $AgI2$.

Man fällt eine Auflösung von Silbersalpeter mittelst einer Auflösung von Jodkalium, wäscht den Niederschlag zu mehrereumalen mit dest. Wasser aus und bringt ihn im Trockenofen zur Trockne. Man darf hierbei nur so viel Jodkalium hinzusetzen, als zur vollständigen Zersetzung des Silbersalzes nöthig ist, denn ein Übermaß von Jodkalium würde mit dem schon gefällten Jodsilber ein lösliches und krystallisirbares Joddoppelsalz bilden, wodurch die Menge des Jodsilbers vermindert werden würde. Da nun auch das Jodkalium oft Kali beigemengt enthält, so ist es nothwendig, nach dem Fällen etwas Salpetersäure hinzuzugießen, welche das Oxyd oder das kohlensaure Silber, die sich zugleich mit dem Jodsilber niedergeschlagen haben, wieder auflöst.

Das Jodsilber ist ganz blaßgelb, wird aber unter Einwirkung des Lichts oder der Luft tiefer gelb, selbst braun. Es hat keinen Geschmack, ist in Wasser und Ammoniak unlöslich und muß an einem vor dem Licht geschützten Ort aufbewahrt werden. Neutrale Pflanzensubstanzen scheinen keine Wirkung auf dieses Präparat zu haben.

Aurum jodatum. Jodgold.

Das Jod verbindet sich mit dem Gold in 2 Verhältnissen zu Jodür und Jodid. Das Jodgold, welches als Arzneimittel angewendet wird, ist das Jodür. Es wird auf folgende Weise erhalten (s. Fordos in B. Rep. n. R. 25. S. 353): Zu einer Auflösung von salzsaurem Chlorgold fügt man nach und nach eine Auflösung von Jodkalium, so lange eine Trübung entsteht. Man erkennt den Zeitpunkt, wo das Gold fast vollständig ausgefällt ist, an der Schnelligkeit, mit welcher sich der Niederschlag bildet, und an der röthlichen Farbe der Flüssigkeit. Von jetzt an darf das Jodkalium nur tropfenweise zugesetzt werden. Ein Überschuß des letztern erzeugt, wegen der Auflösung des Jods im Jodkalium, eine dunkle Färbung, und würde auch die Bildung von löslichem Jodgold veranlassen. Auf den Niederschlag gießt man destillirtes Wasser, läßt absetzen und wiederholt dieß so lange, bis alles Chlorkalium entfernt ist. Hierauf bringt man den Niederschlag auf ein Filter, breitet dieß auf mehrfach zusammengelegtes Druckpapier, welches auf einem Teller liegt, und trocknet in einer Wärme, welche nicht höher als 30 bis 36 C. seyn darf. Wird das Präparat täglich einmal gewendet, so ist nach 3 bis 4 Tagen alles freie Jod ausgetrieben. Dieses

Digitized by Google

Präparat ist geruch- und geschmacklos, ein gelblichgrünes, nach Ferdas schön gelbes Pulver darstellend; es ist in kaltem Wasser unauflöslich, wenig auflöslich in heißem; wird es in einem kleinen porcellanenen Tiegel erhitzt, so entwickelt es violette Joddämpfe, reines Gold zurücklassend. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur findet Entweichen von Jod statt, wenn das Jodgold in Gefäßen, die nicht ganz damit gefüllt und gut verschlossen sind, längere Zeit aufbewahrt wird. Säuren zersetzen das Jodgold nur unter Vermittlung der Wärme; Alkalien dagegen, sich rasch des Jods bemächtigend, machen das Gold frei. Chlorgas, nicht Chlorwasser, zersetzt es augenblicklich, bei Mitwirkung einer kleinen Menge Wassers erhält man eine gelbliche dem Goldchlorid ähnliche Auflösung. — Nach der französischen Pharmac. soll man das durch Fällung einer Goldauflösung mit Jodkalium erhaltene Jodgold auf einem Filter mit Alkohol auswaschen, um ihm das zugleich mit niedergefallene Jod und das anhängende Chlorkalium zu entziehen. Da aber der Alkohol zersetzend auf das Jodgold einwirkt, Gold ausscheidet und Jod auflöst, so enthält das nach dieser Vorschrift bereitete Präparat nur wenig Goldjodür.

Ferrum jodatum. Jodeisen. 1. B. S. 864.

Zusatz zu 1. B. S. 864. Eigenschaften des Eisenjodürs. Das Eisenjodür hat, wenn es sorgfältig bereitet ist, eine eisengraue Farbe, blättrigen Bruch, ist spröde und zeigt ein dem metallischen Antimon ähnliches Gefüge, nur mit dem Unterschiede, daß es dunkler ist. Es ist sehr zum Zerfließen geneigt. Im trocknen Zustand ist es geruchlos; feucht riecht es etwas nach Jod. Es schmilzt bei 132° R., zersetzt sich bei höherer Temperatur, das Jod verflüchtigt sich und das Eisen bleibt in oxydirtem Zustande zurück. Zersetzt wird das Jodeisen durch Chlor, Mineralsäuren, arsenige Säure, Mekonsäure (demnach auch durch Opiumextract und Opiumtinktur), Gallussäure und Gerbstoff, reine und kohlens. Alkalien ꝛc. Die große Neigung des Eisenjodürs, sich zu zersetzen, geht sogar so weit, daß man nicht erst bei der Aufbewahrung desselben, sondern schon bei seiner Bereitung auf eine theilweise Zersetzung sich gefaßt machen muß. Landerer (B. N. 22. S. 362) glaubte, ein besseres Produkt auf folgende Weise darzustellen: Feinste Eisenfeile (1 Theil) und Jod (3 Th.) werden durch kräftiges Zusammenreiben so genau, wie nur möglich, vereinigt, bis sich nemlich durchs Gesicht weder Eisen, noch Jod unterscheiden läßt. Die Vereinigung beider Stoffe, unter merklicher Wärmeentwicklung schon nach kurzer Zeit erfolgend, wird noch mehr beschleunigt durch Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol, wobei sich etwas Jod entwickelt und das Ganze teigartig wird. Hat man nun die breiige Masse so lange gerieben, bis sie wieder vollkommen trocken geworden, so bekommt man ein Jodeisen (Eisenjodür), welches sich größtentheils im Wasser löst, indem 10 Gran desselben nur etwa 1¼ Gr. Rückstand hinterlassen, der aus etwas Eisen und Eisenoxydhydrat besteht. — Kerner suchte ein haltbares Eisenjodür, das namentlich auch zur Anwendung in Pillenform sich eignen könnte, durch einen Zusatz von Milchzucker zu gewin-

Digitized by Google

nen. Nach ihm soll 1 Th. Jod und 4 Th. Wasser in eine Abdampfschaale gebracht, unter Umrühren nach und nach ¼ Th. Eisen zugesetzt, erwärmt und, nachdem die Flüssigkeit die braunrothe Farbe mit der grünlichen vertauscht hat, filtrirt, den auf dem Filter bleibenden noch 2 Th. Wasser nachgegossen, der Lauge 3 Th. Milchzucker zugesetzt und auf dem Wasserbade so lange abgedampft werden, bis die Masse eine zähe Pillenconsistenz angenommen hat; hierauf soll sie in dünne Platen zerdrückt, mit noch weiteren 2 Th. Milchzucker verrieben und schnell in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Ein seiner größern Haltbarkeit wegen empfehlenswerthes Präparat ist der Syrupus Ferri jodati, welchen man nach Wackenroder auf folgende Weise darstellt: Man übergießt in einer Digerirflasche von etwa 6 Unzen Rauminhalt eine Drachme präparirtes Eisen mit 1 Unze Wasser und fügt dann 3 Drachmen reines Jod hinzu, ohne das Glas zu bewegen. Die Mischung erwärmt sich, ohne jedoch Joddämpfe zu entwickeln. Hat, nach einigen Minuten, die starke Erwärmung etwas nachgelassen, so bewegt man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ein wenig, und nach Verlauf von etwa ¼ Stunde findet man alles Eisen mit Jod verbunden, so daß eine weitere Erwärmung der Flüssigkeit ganz überflüssig ist. Die Auflösung, jetzt farblos oder vielmehr schwach bläulich, wie eine verdünnte Lösung des Eisenvitriols erscheinend, wird auf ein kleines Filtrum von weißem Fließpapier gegossen und das Filtrat in eine kleine tarirte Porcellanschaale gebracht, worin sich 6 Drachmen weißer Zucker befindet. Sowohl das überschüssige Eisen in der Flasche als auch das Filtrum wäscht man mit 1 bis 1½ Unzen Wasser in der Weise ab, daß man immer nur kleine Mengen von Wasser aufgießt, um mit der möglichst kleinen Menge Wasser die möglichst vollständigste Auswaschung des Eisens und des Papiers zu erreichen. Die Schaale stellt man alsdann auf einen kleinen Lampenofen, dampft unter öfterm Umrühren die Flüssigkeit bis zu 15 Unzen ab und bewahrt den so erlangten völlig klaren, schwarzbraungelben Eisenjodürsyrup in einem Glase mit Glasstöpsel auf. — Oberdörfer fertigt diesen Syrup noch einmal so schwach an, damit die Zuckerauflösung nicht so lange abgedampft werden muß, so daß der Syrup noch weniger gefärbt erhalten wird. Er verfährt dabei folgendermaaßen: Durch Vermischen von drei Drachmen mäßig feiner Eisenfeile und 1 Unze Wasser, in einem geräumigen Medizinglase, wird unter langsamem Schütteln eine schwach grünlich gefärbte Auflösung von Eisenjodür dargestellt, die Flüssigkeit darauf durch ein kleines Filtrum von dünnem Fließpapier in eine kleine eiserne Pfanne abfiltrirt, in welcher 2 Unzen fein gepulverter, feiner Raffinade enthalten sind, und das Filtrum mit einer halben Unze Wasser nach und nach ausgewaschen. Der so gebildete Zuckersaft wird nun über gelindes Feuer mit leichtem Aufwallen aufgekocht, so daß die ganze erhaltene Flüssigkeit genau 30 Unzen wiegt, welche nun in mehreren kleinen Krystallgläsern, die vollkommen damit anzufüllen sind, aufbewahrt werden.

Dieser Syrup enthält in 1 Drachme genau 6 Gran Jod oder 7½ Gr.

Digitized by Google

Eisenjodür. Er stellte eine schwach opalisirende, kaum gefärbte Flüssigkeit dar, einem wenig getrübten Eibischsyrup am ähnlichsten, und behält in völlig damit angefüllten, gut verschlossenen Stöpselgläsern seine Beschaffenheit längere Zeit unverändert; nur dann, wenn die Gefäße nicht ganz gefüllt sind oder wiederholt geöffnet werden, bräunt sich die mit der Luft in Berührung kommende Schicht ganz schwach, welche Färbung, wenn sie sich nach und nach, so wie durch Schütteln der ganzen Flüssigkeit mittheilt, dieser die Farbe des Madeiraweins ertheilt.

Geisler (Archiv der Pharmac. XXIX. S. 349) befolgt bei Darstellung des Eisenjodürsyrups nach Wackenroder im concentr. Zustande, ein von W. etwas abweichendes Verfahren. Statt des alkoholisirten Eisens wendet er gewöhnliche reine Eisenfeile an, und da diese in dem Verhältniß von 1 Th. auf 3 Th. Jod nur allmählich einwirkt, bringt er gleiche Theile Eisen und Jod, unter Vermittlung von Wasser, in Berührung. Wenn man 3 Drachm. Jod und eben so viel Eisenfeile in einem Glas mit 6 Drachm. destill. Wassers übergießt, so erhält man binnen wenigen Minuten eine ganz ungefärbte, kaum schwach-grünliche Flüssigkeit. Diese wird sogleich auf ein Filtrum gebracht und die Aussüßung des Rückstandes mit so viel Wasser bewirkt, daß das Gewicht des ganzen Fluidums 12 Drachmen beträgt. Mit 18 Drachm. fein gepulverten Zucker geschüttelt, stellt dasselbe dann einen Syrup dar, der, anfänglich das Ansehen und die Consistenz des Mandelsyrups besitzend, später so klar und farblos wie Syr. simpl. erscheint und nur einen kaum bemerkbaren Stich ins Grünliche besitzt. Jede Drachme desselben enthält 6 Gran Jod oder vielmehr die diesen entsprechende Menge Eisenjodür, nämlich 7,288 Gran, er ist also um die Hälfte schwächer, als der nach Wackenroders Vorschrift bereitete. — Fängt der Eisenjodürsyrup an, sich gelbbräunlich zu färben, so enthält er Spuren von Eisenjodid. Diese können aber nur durch Stärkeauflösung (nicht durch Kaliumeisencyanür) erkannt werden, welche durch Eisenjodür gar nicht, durch Eisenjodid aber sogleich, je nach dem größeren oder geringeren Gehalt, dunkel oder hell violett gefärbt wird. Indessen bleibt die mit Zucker vermischte Eisenjodürlösung, wenn sich in ihr auch schon viel Eisenjodid gebildet hat, klar, obwohl die Eisenjodidbildung nur durch eine Ausscheidung von Eisenoxyd bewirkt seyn kann. Der kalt bereitete Eisenjodürsyrup hält sich etwa 14 Tage lang unverändert, dann fängt er schon an, sich selbst gelblich und Amylumauflösung schwach violett zu färben.

Zu Pillenform läßt sich das Eisenjodür sehr gut bringen, wenn man 1 Drachme des concentrirten Eisenjodürsyrups mit 1 Drachme Milchzucker im Dampfbade so lange erwärmt, bis die Masse Pillenconsistenz angenommen hat. Die Erwärmung darf nicht sehr lange fortgesetzt werden, da die Masse sonst zu hart wird. Auch gibt 1 Drachme Eisenjodürsyrup mit 2 Dr. Althäawurzelpulver eine sehr gute Pillenmasse.

Am zweckmäßigsten dürfte es wohl seyn, das Jodeisen jedesmal, wenn es verordnet wird, ex tempore zu bereiten. Reibt man mit wenigem destillirtem Wasser 8 Gran Jod und 2 Gran Eisenfeile zusammen bis die Reak-

Digitized by Google

tion eingetreten, so hat man 10 Gran reinen Eisenjodürs, das dann mit der vorgeschriebenen Menge Wasser vermischt und filtrirt wird. Soll es in Pillenform gebracht werden, so ist die dekanthirte Flüssigkeit auf dem Wasserbad schnell hinreichend verdunstet.

Das Jodeisen in fester Form ist an der Farbe und der Entwicklung von violetten Dämpfen beim Erhitzen in der Glasröhre zu erkennen; in flüssiger Form erkennt man es an der Reaktion des Ätzsublimats, welcher einen scharlachrothen Präcipitat damit erzeugt, und des Blutlaugensalzes.

Hydrargyrum jodatum. Jodqueckſilber. 1. B. S. 865.

Verſetzt man eine Queckſilberoxydullöſung mit einer Auflöſung von Jodkalium, wozu man noch halb ſo viel Jod, als bereits darin enthalten iſt, zugefügt hat, alſo auf 20 Jodkalium 7½ Jod, ſo entſteht ein ſchön zitronengelber Niederſchlag, welcher Queckſilberſesquijodid = Hg_2I_3 iſt. Derſelbe Niederſchlag entſteht auch, wenn bei Bereitung des Queckſilberjodürs die Oxydulauflöſung entweder oxydhaltig iſt, oder viel freie Säure enthält.

Queckſilberjodid. Zuſatz zu 1. B. S. 866. Daſſelbe iſt nicht wie es am angeführten Ort heißt in Waſſer unauflöslich, vielmehr löſt ſich das Queckſilberjodid in geringer Menge in kaltem Waſſer auf; heißes Waſſer nimmt mehr auf und ſcheidet beim Erkalten einen Theil des aufgenommenen Jodids in rothen Kryſtällchen wieder aus, wobei jedoch ſo viel in Auflöſung bleibt, daß daſſelbe noch durch den Geſchmack erkannt werden kann. Auſſer den bereits angegebenen Löſungsmitteln, wird das Queckſilberjodid auch von den Auflöſungen von Kochſalz, Salmiak, Ätzſublimat und Queckſilberoxydſalzen aufgelöſt, mit dieſen Salzen Doppelverbindungen eingehend

Die Jodqueckſilberverbindungen erkennt man an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Alkohollampe, wo ſie, wie im 1. B. S. 866 angegeben worden, ſublimiren, ſo wie, daß ſie mit ſaurem ſchwefelſaurem Kali gemengt und erhitzt violette Joddämpfe entwickeln.

Eine Doppelverbindung aus Queckſilberjodid mit Arſenjodid wird erhalten, wenn man beide Jodide mit Waſſer befeuchtet und zuſammenreibt, wo ein gleichartiges gelbes Gemenge entſteht. Erhitzt man beide zuſammen in einer Glasröhre, ſo ſchmelzen ſie, ſich vereinigend, zu einer ſehr leicht ſchmelzbaren, flüchtigen Verbindung, welche nach dem Erkalten röthlichbraun und kryſtalliniſch erſcheint. Ihr Dampf färbt die Flamme blaß violett. In Waſſer löſt ſich die Maſſe mit gelber Farbe, beim Verdampfen der Löſung geht aber die Verbindung mit den Waſſerdämpfen größtentheils fort, dabei wird jedoch die Löſung concentrirter, dunkelbraun und ſcheidet einige glänzende Kryſtällchen ab. Zum Arzneigebrauch wendet man das Queckſilberjodid-Arſenjodid in Auflöſung an, zu deren Darſtellung Donovan folgende Vorſchrift gibt: Man reibe 6,06 Gr. fein zerriebenes metalliſches Arſen, 14,82 Gr. Queckſilber und 49 Gr. Jod mit wenig Alkohol zuſammen, ſo daß

Digitized by Google

man ein trockues blaßrothes Pulver erhält. Dieſes übergießt man mit 8 Unzen deſt. Waſſers, reibt einige Zeit, bringt das Ganze in eine Flaſche, ſetzt ½ Drachme Jodwaſſerſtoffſäure (mit 2 Gran Jod bereitet) hinzu und kocht einige Augenblicke; dann läßt man erkalten, bringt das Totalgewicht der Löſung durch Waſſerzuſatz wieder auf 8 Unzen und filtrirt. Dieſe Flüſſigkeit führt den Namen Liquor hydriodatis arsenici et hydrargyri. Sie iſt ſchwach grünlichgelb, von etwas ſtyptiſchem Geſchmack. Opiumpräparate und Morphinſalze laſſen ſich nicht damit verbinden. Jede Drachme des Mittels enthält dann ¼ Gr. arſenige Säure, ¼ Gr. Queckſilberoxyd, ½ Jodwaſſerſtoffſäure (Pharm. Centr.-Bl. 1843 S. 12).

Plumbum jodatum. ſ. 1. B. S. 863. 2. B. S. 424.

Zincum jodatum. ſ. 2. B. S. 728.

Zum Arzneigebrauch bereitet man das Jodzink durch ſorgfältige Zerſetzung einer Auflöſung von Zinkvitriol durch eine Solution von Jodbaryum. Die gemiſchten Solutionen werden nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat zum Kryſtalliſiren gebracht oder zur Trockne abgedampft. Man kann auch eine Miſchung von 20 Th. Zink und 170 Th. Jod mit Waſſer in einem Kolben erhitzen, zur Trockne abdampfen und das Jodzink ſublimiren. Seine Eigenſchaften ſind am angeführten Ort angegeben; auf verletzte Stellen der Haut gebracht, erregt es einen ſehr empfindlichen Schmerz.

Sulphur jodatum. (1. B. S. 854.)

Dieſe Verbindung, die jetzt als äußerliches Mittel angewendet wird, bereitet man auf die Weiſe, daß man ein Gemeng aus 4 Th. Jod und 1 Th. Schwefel in einem Medicinglaſe im Sandbad gelinde erhitzt, ſo daß die Miſchung zum Schmelzen kommt, läßt dann erkalten, zerſchlägt dann das Glas, reibt die ſtahlgraue, glänzende kryſtalliniſche Maſſe fein und hebt ſie in einem wohl verwahrten Gefäße auf.

Alkohol zieht das Jod aus und läßt den Schwefel zurück. Durch Waſſer wird er leicht zerſetzt. Auf die Haut gebracht bringt er Flecken hervor, wie das Jod. Die übrigen Eigenſchaften ſind am obenbemerkten Ort angegeben.

Carbonium jodatum. Jodkohlenſtoff.

Man erhält eine Verbindung von 1 At. Kohlenſtoff mit 1½ At. Jod (nach Andern von 2 At. Kohlenſt. 2 At. Waſſerſt. und 6 At. Jod), wenn man zu einer alkoholigen Löſung des Jods Kali bringt (31 Jod, 50 Gran Sal. tartari, 1 Unze Alkohol und 311 Aq. dest. zuſammen erhitzt), die ſich ausſcheidende kryſtalliniſche Subſtanz mit deſt. Waſſer auswäſcht und in Papier eingewickelt an der Luft trocknet. Dieſes Präparat bildet gelbe perlmutterglänzende Blättchen, die leicht ſchmelzbar und flüchtig ſind, gewürzhaft, ſafranartig riechen und in Alkohol gelöſt ſüß ſchmecken. Es iſt ſehr verbrennlich, kaum löslich in Waſſer, aber leicht löslich in Alkohol und Äther.

Käſeſtoff ſ. unten Protein.

Digitized by Google

Kali. Zusatz zu 2. B. S. 4.

Darstellung. Bringt man nicht zuvor gelöschten Kalk, sondern gepulverten gebrannten Kalk in die Lösung des kohlensauren Kalis, so vertheilt er sich nicht gehörig, der größere Theil bleibt unwirksam, es ist daher eine viel größere Menge Kalk nöthig, um alle Kohlensäure zu entziehen, und hierdurch wird die Scheidung der Lauge vom Kalkniederschlag sehr erschwert. Bei zu wenig Wasser wird dem Kali die Kohlensäure unvollständig ertzogen, sie wird ihm aber bei 8 Th. Wasser fast vollständig entzogen (s. 2. B. S. 5). Das Decanthiren der Lauge, wie es Büchner beschrieben hat (2. B. S. 6) ist dem Durchseihen durch einen Spitzbeutel von Leinwand vorzuziehen, weil die Lauge aus dem Leinen moderartige Materie auszieht und sich gelb färbt. Das während des Abdampfens der Lauge sich durch Anziehen der Kohlensäure aus der Luft bildende kohlensaure Kali scheidet sich nach dem Einkochen der Ätzlauge bis zur Oldicke größtentheils in festen, aufschwimmenden Theilchen ab, die sich mit dem Spatel abheben lassen.

Aus schwefelsaurem Kali kann man nach Schubert (Journ. f. prakt. Chemie XXVI. S. 117) reines Kali auf folgende Weise darstellen: Man löst so lange Krystalle von neutralem schwefelsauren Kali in einer möglichst concentrirten Auflösung von Ätzbaryt, bis sich durch salzsauren Baryt ein Überschuß des schwefels. Kalis in der Flüssigkeit erkennen läßt; dann tröpfelt man vorsichtig so lange verdünnte Barytauflösung hinzu, bis gerade alles schwefelsaure Kali zersetzt ist; lieber etwas zu viel, da bei dem nachherigen Abdampfen der etwa überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft gefällt wird.

Unter dem Namen Causticum viennense wird ein Ätzmittel aus einer Mischung von 5 Th. Ätzkali und 6 Th. gebrannten Kalk bereitet, welches man in einem trocknem, weithalsigen und mit einem Glasstöpsel versehenen Glas aufbewahrt. Ein anderes in großem Ruf stehendes Ätzmittel wird auf folgende Weise bereitet: Man zerreibe in einem erwärmten Mörser 1 Drachme Lapis causticus und vermenge damit 1 Drachme Seifenpulver, endlich eine Unze gebrannten und durchs Besprengen mit Wasser zu feinem Pulver zerfallenen Kalk. Dieses sorgfältig unter einander gemengte Pulver vertheile man in kleine Gläser mit eingeriebenen Glasstöpseln.

Kalisalze. Zusatz zu 2. B. S. 10.

Die Kalisalze, an einem Platindraht in die Löthrohrflamme gebracht, färben sie violett. Alkohol, über einem gepulverten Kalisalz erhitzt und dann entzündet, brennt mit blauer oder violetter Flamme. Die Salze ertheilen der Borarperle, in welcher reines Nickeloxyd gelöst ist, eine blaue Farbe. — Sie geben, auf Platinblech mit kohlensaurem Natrum geschmolzen, keinen Niederschlag.

Kali sulphuratum.

Zusatz zu 2. B. S. 17. Die officinelle Schwefelleber soll, wie Trautwein (Pharm. Corresp.-Bl. 1842. Nr. 16) richtig bemerkt, wo möglich größ-

Digitized by Google

tentheils ein fünffaches Schwefelkalium repräsentiren, zu dessen Darstellung nach Berzelius auf 100 Th. kohlensaures Kali im scharf getrockneten Zustande mindestens 94 Th. Schwefel gehören. Eine nach diesem Verhältniß bereitete Schwefelleber läßt aber bei der Auflösung etwas Schwefel zurück, was theils von der anhaftenden Feuchtigkeit in dem Kali oder auch von einer zugleich entstandenen niederen Schwefelungsstufe herrühren dürfte. Trautwein empfiehlt daher auf 6 Th. Kali carbonicum 5 Th. Schwefel zu nehmen.

Nach Rose (Pogg. Ann. LV. S. 533) ist es wahrscheinlich, daß das einfache Schwefelkalium bei seiner Auflösung im Wasser in Sulphhydrür und in freies Kali verwandelt werde. Es spricht dafür das auffallende Verhalten der Auflösung gegen geröthetes Lakmuspapier, das durch dieselbe gebläut wird. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt bei seiner Auflösung im Wasser eine bedeutende Wärme. – Dagegen ist bei der Auflösung der höheren Schwefelungsstufen des Kaliums kein Grund vorhanden, eine Wasserzersetzung anzunehmen. Die höheren Schwefelungsstufen des Kaliums nehmen nicht Schwefelwasserstoff auf, und Thenard hat schon früher gezeigt, daß Schwefel aus der Auflösung des Sulphhydrürs Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann. Sie bilden daher bei der Behandlung mit Wasser kein Sulphhydrür, auch verhalten sie sich gegen elektronegative Schwefelverbindungen nicht als Schwefelbasen und bilden mit ihnen keine Schwefelsalze. Die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums bringt, mit schwefelsaurem Kali gemengt, und mit diesem die bekannte Hepar sulphuris bildend, eine Erniedrigung der Temperatur bei Auflösung im Wasser hervor. Schwefelkalium, wenn es aus dem neutralen schwefels. Kali erhalten worden ist, enthält immer von einer höhern Schwefelungsstufe.

Kämpherid. Eine von Brandes aus der Wurzel von Maranta Galanga geschiedene krystallinische Substanz. Sie ist in der Wurzel nur in kleiner Menge enthalten und wird daraus durch Äther ausgezogen. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser, schwerlöslich im Alkohol und Äther, wird in höherer Temperatur, ohne sich zu verflüchtigen, zersetzt.

Kopal. 2. B. S. 487.

Perrottet erkannte den in Madagascar einheimischen Baum Hymenaea verrucosa für die Mutterpflanze des Kopals. Eine ähnliche Sorte des Kopals soll aus Ostindien kommen, da aber daselbst keine Species der Hymenaea zu finden ist, so ist es wahrscheinlich, daß durch die Seefahrer, welche zu Madagascar anlegen, der Kopal erst nach Ostindien, und von da nach Europa gebracht wird. Filhot (B. Repert. 28. S. 59) hat neue Beiträge zur Geschichte des Kopals geliefert. Aus diesen ergibt sich, daß der Kopal in fein gepulvertem Zustand an der Luft und in höherer Temperatur Sauerstoff absorbirt, und daß die Produkte dieser Oxydation neue Harze sind, welche von demselben Radikal, wie das natürliche Harz, abgeleitet werden können. Die verschiedenen, unter dem Namen indischer Kopal cursirende Sorten haben ziemlich ein und dieselbe Zusammensetzung.

Digitized by Google

Auch der im Handel vorkommende weiche Kopal gehört seiner Zusammensetzung nach zu derselben Reihe.

Kopalfirniß. Zusatz zu 2. B. S. 512.

Der westindische und afrikanische Kopal wird nach Gieseke (Archiv der Pharmac. XVIII. S. 186) am besten auf die Weise aufgelöst, daß man ihn zu einem Pulver reibt, dieses in einem steinernen Mörser oder zinnernen Kessel mit 9 Th. Terpentinöl und 3 Th. absolutem Alkohol umrührt, bis es sich ganz darin aufgelöst hat, und dann den Firniß in einem verschlossenen Gefäß sich klären läßt. Daß die Löslichkeit des Kopals sehr befördert wird, wenn man ihn gepulvert längere Zeit der Luft aussetzt, ist schon im 2. B. S. 513 erwähnt worden.

Kreosot. 2. B. S. 254.

Prüfung auf beigemengte andere Stoffe, Zusatz zu 2. B. S. 264.

Wasser wird entdeckt, wenn das Kreosot, mit dem gleichen Volum Wasser in einem engen Probircylinder geschüttelt, mehr als den achtzigsten Theil verliert; $\frac{1}{50}$ Wasser nimmt das Kreosot auf, ohne trübe zu werden. — Alkohol läßt sich nachweisen, wenn man das Kreosot der Destillation unterwirft; der Alkohol geht zuerst über und kann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Eine andere Probe gibt das spec. Gew. des Kreosots. Ist es nemlich rein, so zeigt es 8 bis 9° am Beaum'schen Säuremesser, bei 12 bis 15 Temper.; dagegen wird ein Alkohol haltiges stets unter 8° schwer seyn; z. B. bei 6° enthält es 7 PC. Alkohol von 33°, und bei 0°34 PC.

Lac. Milch. 2. B. 27.

Im Augenblick der Milchaussonderung enthalten die Kügelchen von verschiedener Größe, welche das Mikroskop deutlich in dieser Flüssigkeit zeigt und die wegen ihres specifischen Gewichts mehr oder minder darnach streben, sich an die Oberfläche zu erheben, die Butter schon fertig gebildet. Alle diese Kügelchen enthalten nur Butter, welche sich in ihnen in Gestalt eines Marks, das von einem weißen, durchscheinenden, dünnen, elastischen und Widerstand leistenden Häutchen umgeben ist. Die Einwirkung des Butterns ist nichts Anderes, als eine Verdünnung durch Reibung und ein mechanisches Zerbrechen dieser Häutchen, welche das Buttermark umhüllen, und die Bloslegung dieses Marks. Daß sich die Butter nach einiger Zeit Butterns fast auf einmal bildet, kommt daher, weil diese chemische Einwirkung sich fast auf dieselbe Weise und fast in demselben Zeitraum auf alle Kügelchen erstreckt, welche das stoßende Instrument erreichen kann; das Zerreißen der einzelnen Häutchen muß in Zeitaugenblicken geschehen, die einander sehr nahe liegen. Die Überbleibsel dieses Häutchens sind es, welche die Flüssigkeit, die man Buttermilch nennt, und das Wasser, womit man die zusammengebackene Butter wäscht, weiß und trübe machen. Die Säure, welche sich stets in der sogenannten Buttermilch kund gibt, und zwar in dem Augenblick, wo sich die Butter abscheidet (wie frisch und alkalisch der Rahm auch war), muß man der unmittelbaren Berührung der Butter mit den sauren Stoffen, die in dieser Substanz nachgewiesen worden, zuschreiben, weil die

Digitized by Google

Flüssigkeit vor dieser Berührung sicher war, so lange die Butterтheilchen in ihren Hüllen sich befanden.

Lackmus. 2. B. S. 380.

Das Lakmus enthält nach Kane 4 bestimmt von einander abweichende Stoffe. Wird es mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein rother Rückstand, den man mit kochendem Alkohol auszieht. Die alkoholische Auflösung gibt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Äther 2 verschiedene Stoffe, Erythrolein und Erythrolimin, auszieht. Das erstere scheidet sich beim Verdampfen des Äthers als eine ölartige Flüssigkeit ab, das Erythrolitmin bleibt gelöst und wird bei weiterem Verdampfen erhalten. Letzteres fällt aus seiner Auflösung in siedendem Alkohol beim Erkalten derselben als ein rothes, körniges, krystallinisches Pulver nieder. Das mit Äther behandelte Alkoholextract ist braunroth, Ammoniak löst daraus Azolitmin auf, was nach dem Verdampfen durch Behandlung mit einer Säure alles Ammoniak abgibt. Das Azolitmin ist der Hauptbestandtheil des blauen Lackmus und ist im Wasser und Alkohol unauflöslich; auflöslich in Alkalien. — Das mit siedendem Wasser behandelte Lackmus gibt an dieses einen blauen Farbstoff ab, der seine Löslichkeit dem Ammoniak verdankt. Die wässerige Auflösung abgedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen, hinterläßt Spaniolitmin.

Wenn man nach Gélis Lakmus in Kuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge auszieht, die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit Bleizucker fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, so hat man ein Gemenge von Schwefelblei und 3 in ihrem Verhalten gegen Alkohol, Äther und Wasser von einander abweichende Farbstoffe, welche man durch Behandlung mit schwacher Ammoniakflüssigkeit von dem Schwefelblei trennt. Die ammoniakalische Auflösung ist blau, mit Essigsäure vermischt fallen die 3 Farbstoffe in Gestalt eines höchst feinen, rothen Pulvers vereinigt nieder, welches frei von der zur Fällung angewandten Säure ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Äther, so färbt sich dieser orange und hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand von glänzend-rother Farbe, in welchem man feine nadelförmige Krystalle bemerkt, die ihm ein sammtartiges Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Äther löst Alkohol einen 2ten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, dieß ist der Hauptbestandtheil des Lakmus. Nach der Behandlung mit Alkohol bleibt ein im Wasser unlöslicher Körper, welcher nach dem Verbrennen einen Aschenrückstand hinterläßt, er löst sich in Alkalien und verbindet sich mit diesen, wie die beiden andern Farbstoffe, zu blauen Verbindungen. Diese 3 Substanzen geben bei trockner Destillation ammoniakhaltige Produkte.

Lactucarium. 1. B. S. 712.

Das ächte Lactucarium kommt in Deutschland vor: in bacillis, in fragmentis et segmentis und in granis. Die beiden letztern Sorten sind gewöhnlich besser ausgetrocknet. Auf dem Bruche sind besonders dickere Stücke häufig noch weiß, wachsartig weich. Die 2. Sorte ist die im Handel gang-

Digitized by Google

barste, die Sorte in granis kommt, wegen mühevoller Einsammlung, theurer zu stehen. Nach Ernst (s. Pharm. Corresp.-Bl. für Südt. 1842 S. 244) kann ein mit Lactuca sativa bepflanztes bayerisches Tagwerk an 50 Pfund Lactucariums geben. Auch Arnaud hat in B. Repert. 31. S. 390 zur reichlichern Gewinnung des Lactucariums eine Anleitung gegeben. Aubergier (Pharm. Centr.-Bl. 1843 S. 78) fand, daß die meisten Lactuca-Arten wirkliches Lactucarium gaben, am reichhaltigsten aber die Lactuca altissima, deren Stängel 9′ Höhe und 1¼″ Dicke erreicht. Der Saft dieser Pflanze ist frisch milchweiß, wird aber an der Luft bald dick und gelb und trocknet, 71 PC. Wasser verlierend, schnell ein, sich öfters mit krystallinischen Efflorescenzen umgebend. Alkalien färben den frischen Saft rosenroth; Eisenoxydsalze werden braun gefällt mit überstehender grüner Flüssigkeit. Er enthält Mannit, Harz, Asparamid, Salze, eine durch Alkalien sich rosenroth, durch Eisenoxydsalze grün färbende krystallisirbare Substanz, die, in den meisten Milchsäften vorkommend, sich an der Luft durch Einfluß von Alkalien in Ulminsäure verändert, und andere indifferente Stoffe mehr, endlich aber noch einen eigenthümlichen Stoff, den Aubergier als das wirksamste Prinzip des Saftes betrachtet. Dieser verhält sich gegen Reagentien vollkommen neutral, ist in kaltem Wasser und Äther unlöslich, wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, und in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schuppen krystallisirend. Die bitter schmeckende Auflösung desselben verliert durch Alkalien ihre Bitterkeit, welche Säuren nicht wieder herstellen.

Das schon im 1. B. S. 714 beschriebene Lactucin stellte Walz auf folgende Weise dar: Fein zerriebenes Lactucarium wird mit einem Gemisch von 19 Th. Alkohol und 1 Th. Essigsäure ausgezogen, der Auszug mit Wasser versetzt und mit Bleiessig ausgefällt. Das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxyd befreite Filtrat wird bei 50—60° zur Extractdicke abgedampft, der Rückstand zuerst mit Alkohol ausgezogen, von der alkoholischen Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand dann so lange mit Äther extrahirt, als dieser noch einen bittern Geschmack annimmt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Lactucin bei der freiwilligen Verdunstung in feinen gelblichen Krystalladeln; beim schnellern Verdampfen erhält man es als gelbliches körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes Pulver.

Einen von dem Lactucin verschiedenen Stoff stellte Pagenstecher aus den getrockneten Blättern der Lactuca sativa dar. Mit Alkohol ausgezogen, erhält man nach Verdunsten des Alkohols ein braunes Extract, in welchem sich nach längerem Stehen Salpeterkrystalle absetzen, während das Extract von den gleichzeitig darin vorhandenen zerfließlichen Salzen sehr dünnflüssig wird. Man trennt die Flüssigkeit von den Krystallen durch ein Filter, dampft sie im Wasserbade ab, zieht den Rückstand mit Alkohol von 93 PC. Alkohol kalt aus, gießt den Auszug von dem Unaufgelösten ab, entfärbt ihn durch Thierkohle und überläßt ihn dann der freiwilligen Verdun-

Digitized by Google

stung. Es bleibt eine schmutzig hellgelbe, krystallinische Masse zurück, von wachsartiger Consistenz und starkem, aber nicht unangenehmem bittern Geschmack, die, mit Alkohol abgewaschen, fast weiß erscheint. Buchner bezeichnet sie mit dem Namen Lactucin; sie ist im Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß löslich, wird durch Vitriolöl geschwärzt und von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Von dem Lactucin unterscheidet sich das Lactasin durch seine Unauflöslichkeit in Äther.

Lecanorin. Ein aus den Farbeflechten, vorzüglich aus denjenigen, welche Variolaria lactea enthalten, mittelst Äther geschiedener Stoff. Nach Entfernung des Äthers bleibt derselbe als ein Brei, aus feinen grünlich gefärbten Krystallen bestehend, zurück. Durch Abwaschen auf einem Trichter mit kaltem Äther, Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol erhält man ihn vollkommen weiß und rein. Das Lecanorin ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht löslich in Äther und Essigsäure und verwandelt sich durch Contact mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, beim Sieden augenblicklich in Kohlensäure und Orcin (s. unten). Durch langes Kochen des Lecanorins mit Wasser wird es ebenfalls in Orcin verwandelt, desgleichen zerfällt es auch in der trocknen Destillation in Orcin und Kohlensäure und nur bei rascher Erhitzung tritt Zersetzung und Schwärzung des Rückstandes ein.

Legumin. Pflanzencasein.

Das Legumin macht den Hauptbestandtheil der Hülsenfrüchte, der Bohnen, Linsen, Erbsen aus, ist ferner in den öligen Saamen neben Pflanzeneiweiß enthalten. Es wird aus den Bohnen erhalten, wenn man sie mit warmem Wasser übergießt und, wenn sie aufgequollen und weich geworden, zu einem Brei zerreibt. Man verdünnt denselben mit vielem Wasser und gießt die Mischung auf ein feines Sieb, auf welchem die Hülsen zurückbleiben, während Amylum und Legumin, das letztere in der Flüssigkeit gelöst, durchfließen. Nach Absetzung des Amylums gießt man die überstehende Flüssigkeit klar ab, versetzt sie mit wenig Essigsäure bis zur vollkommenen Gerinnung, wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, sodann mit kochendem Alkohol und Äther aus und löst ihn in siedendem Wasser, was durch etwas Ammoniak alkalisch gemacht ist. Diese Auflösung schlägt man zuerst mit Alkohol nieder und wäscht den Niederschlag (das Legumin) damit aus. — Auf diese Weise dargestellt, besitzt das Legumin das Ansehen von Stärkekleister, ist in kaltem Wasser löslich; die Auflösung gerinnt nicht beim Erwärmen; sie wird durch Säuren gefällt; die Niederschläge sind in Ammoniak löslich, und unlöslich in verdünnter Essigsäure. Die wässerige Lösung, wie sie aus den Hülsenfrüchten erhalten wird, ist unklar wie Milch; diese Trübung rührt zum Theil von einer fettigen Substanz, zum Theil von einer fortschreitenden Ausscheidung von Legumin her, durch die sich in der Flüssigkeit erzeugende Milchsäure. Durch einige Tropfen Ammoniak wird die Flüssigkeit klar. Wird die Lösung des Legu-

Digitized by Google

mins in der Wärme abgedampft, so bildet sich auf der Oberfläche eine Haut, wie bei der thierischen Milch. Gegen Säuren verhält sich das Legumin, wie der Käsestoff der Milch. Rochleder (Annal. d. Chem. u. Pharm. 46. S. 155) fand, daß das auf obenstehende Weise erhaltene Legumin noch einen andern Körper beigemengt enthält, von dem es auf folgende Weise befreit werden kann: Das mit Wasser ausgewaschene Legumin wird, unter Vermeidung einer Erwärmung, in concentrirter Ätzlauge aufgelöst, die Lösung nach einiger Ruhe von einem darin abgesetzten Körper mittelst eines Hebers abgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Das Legumin scheidet sich dadurch als ein flockiger Niederschlag aus, den man so lange mit Wasser wäscht, als noch Essigsäure und essigsaures Kali aufgenommen werden. Zur weiteren Reinigung des Legumins wird es dann mit Ammoniak übergossen, worin es sich zu einer unklaren, trüben Flüssigkeit löst, die man durch Filtriren klar erhält. Die klare Lösung wird jetzt mit Essigsäure gefällt, das essigsaure Ammoniak durch Wasser von dem Legumin entfernt, und letzteres alsdann mit kochendem Alkohol und Äther so lange behandelt, als diese etwas daraus aufnehmen. — Dieses reine Legumin, von dem gewöhnlichen in einigen Eigenschaften abweichend, nimmt beim Trocknen eine gelbe Farbe an und läßt sich leicht zu einem weißen oder schwachgelblichen Pulver zerreiben. Es ist ebenfalls leichtlöslich in Alkalien, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, hierin dem thierischen Käsestoff gleichend, von dem es sich durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure unterscheidet. Da das durch Säuren gefällte Legumin immer sauer reagirt, so hat man zeither diese Reaktion nicht dem Legumin zugeschrieben, sondern der Verbindung desselben mit der zur Fällung angewandten Säure. Da aber, wie Jones gezeigt hat, das durch Schwefelsäure gefällte Legumin keine Schwefelsäure enthält, so spricht diese Erfahrung, so wie die saure Reaktion des Käsestoffs, welcher feuchtes Lakmuspapier röthet, selbst wenn er aus der Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser durch kohlensaures Kali gefällt, und von diesem so viel zugesetzt wird, daß die Flüssigkeit neutral ist, dafür, daß die saure Reaktion dem Legumin als solchem zukömmt.

Das in reinem Zustande für sich unlösliche Legumin verdankt daher seine Löslichkeit, die es in den Hülsenfrüchten besitzt, der Gegenwart unorganischer Bestandtheile, welche auch in der Thiermilch die Löslichkeit des Käsestoffs vermitteln. — Der bei Behandlung des rohen Legumins mit Kalilösung zurückbleibende Körper stellt nach dem Auswaschen mit Wasser, Auskochen mit Alkohol und Äther ein braungraues Pulver dar, welches beim Verbrennen nach Horn und verbranntem Brod riecht und, ohne sich aufzublähen, eine bedeutende Menge Asche hinterläßt.

Übrigens hat die Elementar-Analyse des Legumins die vollkommene Übereinstimmung in der Zusammensetzung mit dem Casein (Käsestoff) ergeben.

Leiocome. Es ist schon im 1. B. S. 333 bei Betrachtung des Stärkmehls erwähnt worden, daß dasselbe durch gelindes Rösten in eine Art

Digitized by Google

Gummi verwandelt wird. Ein solches durch den Einfluß einer höheren Temperatur in kaltem Wasser löslich gemachtes Kartoffelstärkmehl kommt unter dem Namen Leiocome im Handel vor, welches in den Fabriken anstatt des arabischen Gummis angewendet wird. Von möglichst heller Farbe erhält man dasselbe, wenn man 400 Th. Kartoffelstärke mit einer Mischung von 20 Th. Wasser und einem Theil Salpetersäure (1,42 sp. Gew.) befeuchtet, gut durcheinanderarbeitet, an der Luft trocknet und alsdann einer Temperatur von 108 bis 120° aussetzt, bis alle Salpetersäure vollständig entfernt ist. Bei der Siedhitze des Wassers einige Zeit erhalten, bleibt diese Mischung weiß und wird mit kaltem Wasser dick und schleimig, ohne sich aber vollständig zu lösen; in heißem Wasser ist sie hingegen zu einer klaren, nicht gallertartigen Flüssigkeit löslich. In höherer Temperatur getrocknet, wird sie schwach gelblich, sich alsdann wie Gummi im Wasser lösend. Durch den bloßen Einfluß einer höheren Temperatur (150°) erhält die Stärke die Eigenschaften des Dextrins, allein es färbt sich in diesem Fall und nimmt eine hellbraune Farbe an. Dem im Handel vorkommenden Leiocome kann durch Alkohol der braune Farbstoff entzogen werden, doch ist der Rückstand nicht reines Dextrin, sondern er enthält stets ein gewisse Menge Amylum eingemengt.

Lilacin. Aus der Rinde des spanischen Flieders (Syringa vulgaris) hat Meillet (s. B. Rep. 26. S. 250) einen eigenthümlichen Bitterstoff dargestellt und demselben den Namen Lilacin ertheilt. Schon früher kannte Bernays diesen Stoff, jedoch gelang es ihm nicht, denselben rein zu erhalten; er nannte ihn Syringin. Zur Darstellung des Lilacin werden die Blätter oder auch die grünen Kapseln zerstossen, zweimal ausgekocht, die Abfüde zur Hälfte verdampft, mit Bleiessig präcipitirt, bis zum Syrup eingedickt, mit überschüssiger Bittererde versetzt, die Masse zur Trockne gebracht und unter Zusatz von etwas kohlensaurer Bittererde gepulvert. Das Pulver behandelt man zuerst einigemal mit Wasser bei 20—30° C. (um die neugebildete essigsaure Bittererde und eine bedeutende Menge Mannit, welche sich inden Früchten befindet, zu entfernen), dann mit kochendem Alkohol von 40°, entfärbt den alkoholischen Auszug mit Kohle, verdampft und läßt erkalten, worauf das Lilacin krystallisirt.

Das Lilacin scheint an Äpfelsäure gebunden zu seyn, ist aber kein Alkaloid. Es krystallisirt aus einer kochenden alkoholischen Lösung beim Erkalten in Büscheln feiner, leichter Nadeln, ähnlich dem Meconin; aus einer kaltbereiteten Lösung aber schießt es bei freiwilligem Verdunsten in langen, vierseitigen, zweiflächig auslaufenden Prismen an. Es schmeckt rein bitter, ähnlich wie die Chininsalze, nur nicht so intensiv; es löst sich weder in Wasser, noch in Säuren, ausgenommen der Essigsäure, ohne sich indessen mit dieser zu verbinden.

Limonin. Bernays (B. Rep. 21. S. 306) hat aus den gereinigten, nicht geschälten, mit wenig Wasser zu einem Teig zerstossenen Zitronenkernen mittelst Alkohol ein weißes krystallinisches Pulver von starkem, rein

Digitized by Google

bitterm Geschmack geschieden, welches in Wasser und Äther unlöslich ist, sich aber in Alkohol und verdünnten Säuren leicht auflöst.

Linin. Ein aus Linum catharticum dargestellter krystallinischer Stoff. Man erhält denselben nach Pagenstecher (B. Repert. 22. S. 311), wenn man aus der trocknen Pflanze ein dünnes Wasserextract bereitet und dieses mit starkem Alkohol behandelt, so lange dieser noch etwas auszieht. Die Alkohollösung wird mit ein wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Der klare Rückstand bleibt einige Tage ruhig stehen, wobei sich ein Harz absetzt, das man auf ein Filtrum nimmt, und welches das Linin enthält. Es wird zuerst mit Wasser gewaschen und darauf mit Äther oder kaltem Alkohol von 0,876 sp. G. behandelt, wodurch das Harz ausgezogen wird mit Zurücklassung des größten Theils von Linin. — Eine größere Ausbeute wird jedoch erhalten (s. B. Repert. 26. S. 313), wenn man das getrocknete Kraut mit absolutem Alkohol im Verdrängungsapparate auszieht, den Alkohol von dem Auszug abdestillirt und den Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Linin mit Harztheilen und Chlorophyll vermengt zurückläßt. Aus dieser Masse wird nach dem Verdunsten der anhängenden Feuchtigkeit an der Luft durch concentrirte Essigsäure das Linin aufgelöst, welche die Harztheile ꝛc. zurückläßt, welche von der essigsauren Flüssigkeit durch Decantiren getrennt werden. Aus dieser wird dann das Linin abgeschieden, indem man sie mit kaltem Wasser vermischt, die Flüssigkeit sich absetzen läßt und hierauf den abgelagerten Stoff (das Linin) auf einem Filtrum sammelt. Derselbe stellt alsdann getrocknet ein hellgelbbraunes Pulver dar, das durch öfteres Auflösen in 25—30 PC. Alkohol, unter Mithülfe von Wärme und Erkaltenlassen, endlich vollkommen weiß erhalten werden kann. Wird das auf diese Weise gereinigte Linin unter einer Glocke mit Ätzkalk oder unter der Luftpumpe über Vitriolöl getrocknet, so besitzt es folgende Eigenschaften. Es stellt ein sehr leichtes voluminöses Pulver von vollkommen weißer Farbe dar, ähnlich der Magnesia alba, und entwickelt, in den Mund genommen, erst nach geraumer Zeit einen mehr scharfen als bittern, übrigens lange anhaltenden Geschmack; es ist geruchlos, specifisch schwerer als Wasser, in kaltem Wasser fast unauflöslich, wenig löslich in kochendem, wird von absolutem Alkohol fast in allen Verhältnissen aufgelöst, von Äther aber in geringerer Menge, und ätherische Öle lösen davon noch weniger auf. Ein vorzügliches Auflösungsmittel des Linins ist hingegen die concentrirte Essigsäure; Wasser scheidet aus dieser Auflösung das Linin wieder ab. Alkalien färben das Linin gelb und bilden damit dunkelgelbe Auflösungen. Salpetersäure färbt es zuerst braunroth, es dann allmählich auflösend. Auch die andern Mineralsäuren lösen es in ihrem concentrirten flüssigen Zustande zu einer schönen dunkelviolettrothen Flüssigkeit auf.

Pagenstecher hat später noch eine Methode angegeben (s. B. Rep. 29. S. 216) das Linin rein darzustellen, die sich darauf gründet, daß dasselbe keine Verbindung mit Bleioxyd eingeht. Nach derselben wird das unreine Linin mit einer Auflösung des Bleizuckers in wasserhaltigem Alkohol

Digitized by Google

und hierauf mit Ätzammoniakflüssigkeit bis zum geringen Überschuß versetzt, wobei das Linin in Auflösung bleibt. Ohne zu filtriren, wird das Ganze in einem Schälchen auf dem Dampfbade eingetrocknet, und der Rückstand zu Pulver zerrieben, in einem Gläschen mit rectifizirtem Äther übergossen, welcher das Linin auszieht, unter Zurücklassung einer gefärbten Bleiverbindung. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Linin in vollkommen reinem Zustande in dem Schälchen in hellgelben glänzenden durchscheinenden Tröpfchen zurück, welche ein fast krystallinisches Ansehen haben und in der Kälte leicht zerreiblich sind. Das Linin läßt sich übrigens auch, jedoch mit bedeutendem Verlust, durch Behandlung seiner alkoholischen Auflösung mit Thierkohle reinigen, oder auf leichtere Weise nach folgender Methode: Man reibt die alkoholische Auflösung des Linins mit ½ anderthalbkohlensauren Ammoniaks und einer angemessenen Menge Wassers zu einem dünnen Brei zusammen, den man dann in einem Gläschen mit rectifizirtem Äther übergießt und damit anhaltend durchschüttelt, um das Linin aufzulösen; diese Solution wird abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zum Arzneigebrauch ist eine vollkommene Reindarstellung des Linins nicht erforderlich; es ist übrigens wohl nicht zu bezweifeln, daß die purgirenden Eigenschaften des Leinkrautes wohl einzig auf diesem Stoff beruhen mögen, denn schon wenige Tropfen einer nicht sehr concentrirten alkoholigen Auflösung desselben reichen hin, mehrere Darmausleerungen zu veranlassen.

Lithium. 2. B. S. 42.

Das Hydrat des Lithions stellt man nach Fuchs (Journ. f. pr. Chem. 5. S. 320) auf folgende Weise dar: Man glüht 1 Th. Lepidolithpulver, (der Lepidolith enthält 3,6 PC. Lithion) mit 2 Th. gelöschtem Kalk gemengt, 2 Stunden lang mäßig, und überläßt die gepulverte Masse, mit Wasser zu einem Mörtel angemacht, unter Wasser an einem warmen Ort 3 Monate lang sich selbst, wobei fast alles Lithion und Kali in Freiheit gesetzt, und theils ans Wasser übergegangen, theils in der erhärteten Masse eingeschlossen ist. Man kocht diese nach dem Pulvern mit Wasser aus, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Gas, dampft zur Trockne ab, und entzieht dem kohlensauren Lithion durch Wasser, welches etwas Alkohol hält, das kohlensaure Kali. Aus dem kohlens. Lithion wird, wie im 2. B. S. 43 angegeben wurde, durch mehrere Stunden lang fortgesetztes Kochen mit überschüssigem Kalkhydrat und Wasser, Filtriren der Flüssigkeit, Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes im Silbertiegel das Lithionhydrat erhalten.

Zusatz zu 2. B. S. 43. Lithionsalze.

Die Lithionsalze, mit kohlensaurem Natrum auf Platinblech geschmolzen, bewirken ein dunkelgelbes Anlaufen desselben im Umfange, während kohlensaures Natrum für sich diese Wirkung wenigstens in viel geringerem Grade zeigt. An Platindraht geschmolzen, färben sie die Löthrohrflamme carmin, roth; auch wenn Kalisalz im Überschuß beigemengt ist, zeigt sich diese Färbung, aber bei Gegenwart von wenig Natrumsalz stellt sich gelbe Färbung ein.

Digitized by Google

Alle lithionhaltige Fossilien ertheilen, wofern sie in Fluß kommen, der Löthrohrflamme eine Purpurfarbe; vorzüglich lebhaft, wenn sie mit einem Gemenge aus 1 Theil doppelt-flußsaurem Kali und 4½ Th. doppelt-schwefelsaurem Kali am Platindraht vor dem Löthrohr behandelt werden. Auch wenig eines Gemenges von 1 Th. Flußspath und 1½ Th. Salmiak gibt mit lithionhaltigen Fossilien erst eine grünliche, dann eine rothe Färbung der Flamme. — Das Lithionhydrat ist nur wenig in Alkohol löslich, es wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol zum Theil ausgefällt.

Das in Baiern häufig vorkommende Mineral, welches Triphylin genannt worden ist, kann mit Vortheil zur Bereitung der Lithionsalze verwendet werden (s. Wittstein in B. Repert. XV. S. 366). Dieses Mineral ist eine basische Verbindung von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Manganoxydul und Eisenoxydul. Man erhält daraus das schwefelsaure Lithion, wenn man 8 Unzen desselben zu Pulver zerreibt und dann mit 3 Unzen Salpetersäure von 1,23 behandelt, indem man sie in einem Mörser damit reibt, weil das Mineral leicht zusammenbackt. Darauf werden 10 Drachmen Vitriolöl, die vorher mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt worden, hinzugefügt und das Ganze zur völligen Trockne verdunstet. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Lithion, und die Phosphorsäure bleibt mit den Metalloxyden verbunden unlöslich zurück. Wasser zieht nun schwefelsaures Lithion aus mit ein wenig schwefelsaurem Manganoxydul, was durch Schwefelammonium zersetzt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, verdunstet und das zurückbleibende Salz schmilzt. Kaltes Wasser löst es nun mit Zurücklassung von ein wenig eisenhaltigem schwefels. Kalk auf. Die Lösung enthält noch ein wenig schwefels. Kalk, der mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt werden kann. Das schwefelsaure Lithion schmilzt leicht; es krystallisirt nicht durch Abkühlung, sondern während der Verdunstung in gelinder Wärme, wobei es große farblose Tafeln bildet, die 1 At. Krystallwasser enthalten. 100 Th. Wasser von + 18° lösen 42,8 Th. krystallisirtes und 34,6 wasserfreies Salz auf. — Chlorlithium kann auf entsprechende Weise aus dem Triphylin bereitet werden, aber es ist zweckmäßiger, dasselbe aus dem vorhergehenden Salz mittelst Chlorbaryum darzustellen. — Zur Darstellung des kohlensauren Lithions gibt Wittstein (B. Rep. 28. S. 32) folgende Vorschrift: Kohlensaures Ammoniak wird in 5 Th. heißen Wassers aufgelöst, und hierauf eben so viel trocknes Chlorlithium portionenweis (nicht auf einmal, weil beim Eintragen ein starkes Brausen erfolgt) zugesetzt. Anfangs entsteht nur eine geringe Trübung, und erst bei Zusatz der letzten Hälfte Chlorlithium schlägt sich das kohlensaure Lithion in größerer Menge nieder. Das kohlens. Lithion wird auf ein Filter genommen, der noch anhängende Salmiak durch Alkohol von 80 PC. herausgewaschen, und der Rückstand in gelinder Wärme getrocknet. Es stellt ein schneeweißes, äußerst lockeres, der Bittererde ähnliches Pulver dar. Die alkoholhaltige Flüssigkeit wird destillirt, um den Alkohol wieder zu gewinnen, der Rückstand zu der zuerst abgeschiedenen Salzlauge gefügt, alles zur Trockne verdunstet

Digitized by Google

und zur Verjagung des Salmiaks im Platintiegel geglüht, wo man das in Auflösung gebliebene kohlens. Lithion, welches dabei wieder in Chlorlithium übergeht, erhält. — Das kohlens. Lithion ist in einer Auflösung des kohlens. Ammoniaks reichlich auflöslich, werden kalte Auflösungen von Chlorlithium und kohlensaurem Ammoniak mit einander vermischt, so entsteht keine Trübung, sondern erst dann tritt solche ein, jedoch nur sehr schwach, wenn das Gemisch erwärmt wird. Die Entstehung des Niederschlags von kohlens. Lithion wird durch die große Menge Kohlensäure des Ammoniaksalzes verhindert, löst man aber das letztere in kochendem Wasser, so schlägt sich dann auf Zusatz von Chlorlithium kohlens. Lithion nieder, aber auch in diesem Fall nicht die ganze zu erwartende Menge; man erhält jedoch das in Auflösung gebliebene kohlensaure Lithion auf die oben angezeigte Weise als Chlorlithium zurück.

Lobeliin. Ist in der aus Nordamerika stammenden Lobelia inflata enthalten. Es wird durch Behandlung des mit Äther erschöpften alkoholischen Extracts mit Alkohol von 94 PC., Abdampfung der Lösung und Ausziehen des Extracts mit Wasser dargestellt. Beim Verdunsten der sauer reagirenden, gelblichbraun, schwach bitter und hintennach äußerst kratzend und tabakähnlich schmeckenden Lösung bleibt das Lobeliin zurück. Im trocknen Zustande bildet es eine glänzende, schwach gelblich gefärbte hygroskopische, gummiartige Substanz, welche im Platinlöffel leicht schmilzt, sich entzündet und mit heller Flamme verbrennt. Das Lobeliin enthält in diesem Zustande noch eine stickstoffhaltige Substanz zurück, von der es noch nicht frei erhalten wurde (Jahrb. f. prakt. Pharmacie. 5. S. 292).

Lupulin. Im 1. B. S. 706 ist unter diesem Namen der Hopfenstaub verstanden worden; man belegt aber jetzt vorzugsweise mit dieser Benennung das eigentliche Hopfenbitter, welches aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblumen, durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des verdampften Auszugs mit Wasser, wodurch Harz abgeschieden wird, Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk, zur Entfernung von Gerb- und Äpfelsäure, Behandeln des verdampften Filtrats mit Äther und Auflösen im Alkohol erhalten wird. — Das Lupulin ist schwach gelblich und undurchsichtig, oder röthlichgelb und durchsichtig, geruchlos, den bittern Geschmack des Hopfens besitzend, löslich in 5 Th. Wasser von 100°, weder sauer, noch alkalisch reagirend, leichtlöslich im Alkohol, unlöslich im Äther, wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert, liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak.

Manganum. 1. B. S. 52. 2. B. S. 958.

Manganoxydul. 1. B. S. 53.

Der durch Blutlaugensalz in Manganoxydulsalzen entstehende Niederschlag ist in Salzsäure löslich, enthalten jedoch die Lösungen Salmiak, so ist er darin unlöslich. Versetzt man eine salmiakhaltige Auflösung von Manganchlorür mit Ammoniak, so fällt Schwefelwasserstoffwasser erst, wenn es

Digitized by Google

in größerer Menge zugesetzt wird, Schwefelmangan, was sich in Essigsäure wieder auflöst.

Mannit. 2. B. S. 532. Formel: $C_6H_{14}O_6$.

Aus dem gegohrnen Saft der Runkelrüben erhält man Mannit, wenn man denselben nach Vollendung der schleimigen Gährung bis zur Syrupsconsistenz abdampft, und ihn noch heiß mit seinem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wo sich ein dicker, schlüpfriger, zäher Schleim absetzt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt nach der Entfernung des Alkohols Mannit in gefärbten Krystallen, die man dann weiter reinigt. Wenn man nach **Döbereiner** (Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. S. 498) auf Mannitlösung atmosph. Luft und Platinschwarz einwirken läßt, so entsteht bei 40–50° C. eine gelbe, im Wasser lösliche, im Alkohol unlösliche, gummiartige Säure (Bleihyperoxyd gibt Gummi, Kohlens., Ameisensäure und eine acetylartige Substanz). Mit Kochsalz geht der Mannit gleich dem Krümmelzucker eine Verbindung ein, die auf 2 At. Mannit 1 At. Kochsalz enthält. — Ätzlauge löst den Mannit auf, wird die Auflösung abgedampft, so bleibt eine bräunlich gelbe Verbindung, aus Mannit und Kali bestehend, zurück. Die wässerige Auflösung des Mannits nimmt von den alkalischen Erden in der Kochhitze einen bedeutenden Antheil auf. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der aufgelösten Erde wieder ab. Auch Bittererde, frisch gefällte Alaunerde und Bleioxyd werden in geringer Menge von der Mannitauflösung aufgenommen. Die Mannitlösung reduzirt beim Kochen die Kupfersalze, das salpeters. Quecksilberoxydul, den Silbersalpeter und das Chlorgold; das Quecksilberchlorid verwandelt sie in Calomel.

Masopin. Ein krystallinisches Harz, welches aus dem eingetrockneten Saft eines in Mexico von den Eingebornen „**Dschilte**“ genannten Baums, nach vorherigem Auskochen mit Wasser, durch Alkohol ausgezogen wird, welcher etwas Caoutschouc zurücklässt. Es scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in weißen, krystallinischen, auch durch Wasser fällbaren Flocken ab. Aus Äther krystallisirt es in weißen, seidenglänzenden Nadeln. Durch trockne Destillation gibt es eine braune, dickflüssige, ölige, saure Masse.

Meconin. Bereitung und Eigenschaften. s. 1. B. S. 312.

Mel despumatum. 1. B. S. 546.

André reinigt den Honig auf folgende Weise: Ein Theil wird mit gleicher Gewichtsmenge Wasser kalt vermischt, in welchem zuvor, je nach der Menge des Honigs, 6—12 Bogen Fließpapier zu Brei gerührt worden sind. Unter anhaltendem Umrühren wird das Gemenge zum Kochen erhitzt und dabei einige Minuten lang erhalten, sodann auf ein loses wollenes Seihtuch gegeben, und zwar so, daß mittels einer Schaumkelle die dicke schaumige Masse zuerst auf das Colatorium gebracht, das noch nicht ganz helle Ablaufende aber zurückgegeben wird. Die ganz klare dunkelweingelbe Flüssigkeit wird dann zur erforderlichen Consistenz eingedampft. Zum guten

Digitized by Google

Gelingen ist besonders das Umrühren vor und während der Kochung, so wie das Erkalten vor dem Coliren nöthig.

Menyanthin. 1. B. S. 756.

Um das Menyanthin im reinen Zustande darzustellen, schreibt Brandes (Archiv d. Pharm. XXX. S. 153) folgendes Verfahren vor: Man bereite sich mit Alkohol von 70—75 PC. durch Deplacement, Maceration oder aus dem Safte einen alkoholischen Auszug des Krautes (Trifolium febrinum), destillire den Alkohol ab, filtrire den wässerigen Rückstand, lasse ihn mit etwas Hefe zu Entfernung des Zuckers gähren und setze nach Beendigung der Gährung per Pfund Kraut 2 Unzen in Wasser angerührtes Bleioxydhydrat zu. Unter öfterm Umrühren wird letzteres gelb und die Flüssigkeit erscheint nur noch schwach gelblich, grün schillerud. Man filtrirt nun, entfernt den Bleiüberschuß, filtrirt abermals und dampft bei mäßiger Wärme (bei 60° tritt schon Braunfärbung ein) zur Extractdicke ab. Das Extract übergießt man mit Alkohol von 95 PC., läßt es einige Tage damit stehen, scheidet dann die bräunlich-gelbe Lösung ab, schüttelt sie mit Thierkohle, filtrirt und entfernt endlich den Alkohol durch Abdampfen über Schwefelsäure, da durch Destillation eine Bräunung entsteht. Die erhaltene weingelbe, syrupdicke Masse löst sich zwar in wenig Wasser klar auf, durch mehr Wasser entsteht aber eine weißliche Abscheidung, die sich zu ölig harzigen Tröpfchen vereinigt. Man scheidet auch diese ab und verdampft dann im Vacuo. Jetzt erhält man eine gelblich-weiße, theils krystallinisch-körnige, theils amorphe Masse. Dieses Menyanthin schmeckt rein bitter, bräunt sich durch Erwärmung sehr schnell, Sauerstoff absorbirend, zersetzt sich in der Hitze wie alle Bitterstoffe, etwas Kalk hinterlassend, löst sich leicht in Alkohol, alkoholhaltigem Äther und Wasser, nicht in reinem Äther. Die wässerige Lösung erleidet von fixen Alkalien eine Trübung wegen der Kalksalze, mit den Metalloxyden geht es keine Verbindungen ein.

Morphium. 2. B. S. 289. 980.

Mohr (B. Rep. XXI. S. 589) hat folgende Bereitungsmethode des Morphins angegeben, bei der Alkohol ganz entbehrlich ist. Das Opium wird in einem kupfernen Gefäß mit der dreifachen Gewichtsmenge Wassers gekocht, bis es sich vollkommen darin zerrühren läßt, was gewöhnlich nach einer halben Stunde der Fall ist. Die Flüssigkeit wird durch Leinwand gegossen und das Ungelöste, so gut wie möglich, ausgepreßt. Der ausgepreßte Opiumkuchen wird noch 2mal mit 3 Th. Wasser gekocht und ausgepreßt, worauf alles Morphin ausgezogen ist. Die Opium-Auskochungen werden nun auf folgende Weise behandelt: Man löscht gebrannten Kalk (¼ vom Gewicht des angewandten Opiums) und rührt ihn dann mit der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge Wassers, was auf einmal aufgegossen wird (weil, wenn man das Wasser allmählich zusetzt, nur eine griesige Milch erzielt wird), zu einer Milch an, bringt diese ins Kochen, gießt die Opiumlösung in kleinen Portionen hinein und läßt, wenn sie alle hineingekommen ist, das Gemisch einige Minuten lang kochen. Dann kolirt man die Lösung möglichst

Digitized by Google

schnell durch Leinen, preßt die Kalkmasse aus und kocht letztere noch 2mal aus. Hierbei werden die Opiumbasen durch die Kalkerde ausgefällt, das Morphin aber von der Kalkerde wieder aufgelöst und in die Lösung gebracht; Narkotin, Thebain u. s. w. bleiben dagegen mit dem Kalk zurück. Die Lösung wird verdunstet, bis davon noch doppelt so viel übrig ist, als das Opium wog, schnell filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und mit Salmiakpulver (1 Unze auf jedes Pfund Opium) vermischt, bis der ganze Kalkgehalt in Chlorcalcium verwandelt worden ist; Überschuß von Salmiak schadet nicht. Es scheidet sich sogleich das Morphin als ein gelber Niederschlag ab, welcher beim Erkalten noch lange zunimmt, und in körnig krystallinische Massen sich vereinigt. Diese sind vollkommen narkotinfrei. Sie werden in verdünnter Salzsäure gelöst, worin sie ganz löslich sind, und durch Eindampfen in Krystallform gebracht. Die Krystalle (salzsaures Morphin) werden zwischen Leinwand scharf ausgepreßt, die Mutterlauge noch einmal eingeengt und die Krystalle ebenfalls ausgepreßt. Das salzsaure Morphin löst man nun in wenig heißem Wasser auf, gießt die Lösung in kochende Kalkmilch, filtrirt die Lösung kochend heiß und fällt sie mit Salmiak. Ist die Lösung sehr concentrirt so fällt Morphin sogleich in Masse nieder, beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch erscheinend. Ist sie verdünnter, so entsteht sogleich kein Niederschlag, sondern erst nach einer Weile fangen Krystalle an, sich abzusetzen, was dann sehr schnell weiter geht, so daß die Flüssigkeit sehr bald zur Hälfte mit Krystallen erfüllt ist. Wittstein, der diese Methode ganz vorzüglich fand (B. Rep. 22. S. 336), macht noch darauf aufmerksam, daß beim Eindampfen der das Morphin aufgelöst enthaltenden Kalklauge, beim Zutritt der Luft, der entstehende Niederschlag von kohlensaurem Kalk auch etwas Morphin enthält, welches man durch Behandlung des Niederschlags mit Alkohol ausziehen, mit Salzsäure sättigen und die salzsaure Lösung der übrigen hinzufügen kann. — Nach Herzog (Archiv d. Pharm. XXXIII. S. 158) erfolgt die Entfärbung der kalkhaltigen Morphinlösung nicht immer vollständig bei der ersten Operation. Ist dies der Fall, so löst man das Morphin zum zweitenmal in verdünnter Lauge bei gewöhnlicher Temperatur auf, schüttelt die Flüssigkeit mit Thierkohle öfters durch, und wäscht, nach fast völlig eingetretener Entfärbung, die auf ein Filtrum gebrachte Kohle mit kaltem dest. Wasser so lange aus, bis keine Reaktion auf Pflanzenpigmente mehr wahrzunehmen ist. Zu der nicht zu concentrirten Flüssigkeit wird nun eine heiße concentrirte Auflösung von Salmiak zugegossen, umgerührt und ruhig hingestellt, wobei das Morphin in schönen, großen, farblosen Krystallen anschießt. Nimmt man gerade nur so viel Kalilauge, als zur Auflösung des Morphins hinreicht, und läßt die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Salmiak einige Tage leicht bedeckt an der Luft stehen, um das von der Flüssigkeit noch absorbirte Ammoniakgas zu verflüchtigen, so erleidet man keinen Verlust an Morphium. — Fuchs hat beobachtet, daß die blaue Reaktion, welche Morphin oder die Salze desselben mit Eisenoxydsalzen geben, hauptsächlich mit Eisenchlorid und mit salpe-

Digitized by Google

tersaurem Eisenoxyd entsteht, aber wenig mit andern Eisenoxydsalzen. Durch oxalsaures Eisenoxyd entsteht eine schöne violette Farbe.

Zusatz zu 2. B. S. 296. Fällung des Morphins durch Gerbsäure.

Es ist daselbst schon erwähnt worden, daß die Morphinsalze durch Galläpfeltinktur nicht gefällt werden, wenn sich Gallusäure in der Tinktur gebildet hat. Dieß ist auch der Fall, wenn das Morphinsalz freie Säure enthält, oder eine andere Säure in der Eichengerbsäure vorhanden ist. Die Fällung wird aber durch den geringsten Zusatz von verdünntem Ammoniak bestimmt.

Morphium aceticum. Zusatz zu S. 10.

Darstellung. Nach Gauger (Ph. C.-Bl. 1843. S. 573) übergießt man in einem kleinen Opodeldocglas 1 Unze Morphin mit 2 Drachmen stärkster Essigsäure, rührt beide Substanzen etwas durcheinander, verschließt das Glas und erwärmt es im Wasser- oder Sandbad, bis das Gemisch flüssig geworden ist; die Lösung wird in eine Reibschale ausgegossen, die erhaltene krystallinische Masse nach dem Erkalten zu einem weißen Pulver zerrieben und in einem verschlossenen Glas aufbewahrt. Das erhaltene Salz löst sich in Wasser vollkommen auf und reagirt noch schwach sauer, welches aber besser ist, als eine alkalische Reaktion, die nicht selten wahrgenommen wird.

Moschus artificialis. 2. B. S. 244.

Der künstliche Moschus ist, bis zur steifen Extractdicke eingedampft, dunkel rothbraun, in dünnen Fäden klar, durchsichtig, leicht löslich in Alkohol, Äther, ätherischen Ölen; die alkoholische Lösung röthet Lakmus, Zusatz von Wasser trübt dieselbe. Der Geruch des künstlichen Moschus ist in größeren Mengen dem Bernsteincolophon ähnlich, im verdünnten, besonders im aufgelösten Zustande deutlich moschusartig. Geschmack brennend, bitter, aromatisch. Mit Ätzkali angerieben, entwickelt er Ammoniak, auf Platinblech erhitzt, verbrennt er mit stark rußender Flamme, eine poröse Kohle hinterlassend.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Öl wird ein gewisser Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben ausgeschieden, dagegen Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen. Der künstliche Moschus ist als ein stickstoffhaltiges electro-negatives Harz zu betrachten, das durch Oxydation des Succin-Eupion (s. Ol. succin.) mittelst Salpetersäure entsteht.

Mudarin.

Eine aus der Wurzelrinde von Calotropis Mudarii dargestellte stark brechenerregende Substanz. Man erhält dieselbe beim Verdampfen der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts der genannten Rinde als eine braune, durchsichtige, extractähnliche Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Terpentinöl und fetten Ölen unlöslich. Die wässerige Lösung wird bei 35° gallertartig, bei höherer Temperatur coagulirt sie, indem

Digitized by Google

sich eine pechartige Masse abscheidet, die sich beim Erkalten erst nach einigen Tagen wieder löst.

Naphtha chlorica, Äther oxymuriaticus. 2. B. S. 77.

Aus der Einwirkung des Chlors auf Alkohol gehen die verschiedenartigsten Produkte hervor, je nach den Temperatur- und Druckverhältnissen, unter welchen die Einwirkung statt findet, je nach der größern oder geringern Concentration des Alkohols, je nach den relativen Mengen beider Körper, und endlich, je nachdem der Alkohol unmittelbar mit dem gasförmigen Chlor oder mit der chlorentwickelnden Mischung aus Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein in Wechselwirkung gesetzt wird. Die sogenannte schwere Salznaphtha ist, wie bereits im 2. B. S. 78 bemerkt wurde, kein selbstständiger, eigenthümlicher Körper, sondern ein Gemeng aus mehreren Verbindungen in abweichenden Verhältnissen, namentlich: a.) Chloräther el $= C_4H_8OCl_2$. Es ist dieß das Produkt der Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas (s. 1. B. S. 490 u. 2. B. S. 80) und wird erhalten, wenn man das Öl der holländ. Chemiker (Chlornaphtha im Maximo 2. B. S. 79) im Wasserbade rectifizirt. Als Rückstand bleibt eine erst bei 180° constant siedende Flüssigkeit, die, durch Destillation gereinigt, das Chlorätherol darstellt. Es bildet eine äußerst leichtflüssige, farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, süßlichem, ätherartigem Geruch, siedet bei + 180°, wird durch Wasser, Alkali und Vitriolöl zersetzt. b.) Chloräther $= C_4H_6OCl_4$ (nicht zu verwechseln mit dem Öl des ölbildenden Gases), welchen Malaguti im isolirten Zustand kennen gelehrt und durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreien Äther und Entfernung der gleichzeitig entstandenen Salzsäure durch Waschen mit Wasser dargestellt hat. Der Chloräther ist eine farblose, klare Flüssigkeit von angenehmem, fenchelartigem Geruch und Geschmack; sein spec. Gew. ist 1,5008. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft ist, daß er, mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, sich zerlegt in Essigsäure und Salzsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit Alkalien. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas kann im Chloräther das Chlor halb oder ganz durch Schwefel ersetzt werden, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure. c.) Chloressigäther. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Essigäther, wobei unter beträchtlicher Erhitzung und als Produkte der Einwirkung Salzsäure, Chlorwasserstoffäther und etwas Essigsäure auftreten. Nach Vollendung derselben wird die Flüssigkeit bis zum Eintreten der Färbung destillirt und der Rückstand gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure kalt getrocknet, stellt den Chloressigäther dar. Er ist neutral, etwas essigähnlich riechend, von pfefferartig reizendem Geschmack; wird durch eine alkoholische Kalilösung sogleich in Chlorkalium und essigs. Kali zersetzt. d.) Chloral. Bereitung und Eigenschaften finden sich im 2. B. S. 80 beschrieben. Es ist noch hinzuzufügen, daß derselbe zwar anfangs geschmacklos ist, später aber einen ätzenden Geschmack entwickelt und mit Wasser allmählich zu einem krystallischen Hydrat erstarrt; auch für sich, ohne Zutritt des Wassers, erstarrt das

Digitized by Google

Chloral nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weißen, durchscheinenden, porcellanartigen Masse von gleicher Zusammensetzung, aber sehr abweichenden Eigenschaften.

Naphtha nitrica. (2. B. S. 31.)

Millon hat einen wahren, von salpetriger Säure freien salpetersauren Äther dargestellt, indem er ein Gemenge von Salpetersäure und Alkohol unter Zusatz von etwas Harnstoff destillirte. Der Harnstoff zerstört jede sich bildende salpetrige Säure auf der Stelle und es entwickeln sich gleiche Volum. Stickstoff und Kohlensäure. Die Destillation geht über freiem Feuer ganz ruhig vor sich. Der Äther geht mit etwas Wasser und Alkohol in die Vorlage, und aus dem sauren Rückstand krystallisirt ganz reiner salpetersaurer Harnstoff. — Der salpetersaure Äther hat einen angenehmen und milden, dem Salpeteräther ganz unähnlichen Geruch, süßen und schwach bitterlichen Geschmack, ein spec. Gew. = 1,112 bei + 17°. Er kocht bei 85° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Er entzündet sich leicht, mit weißer Flamme brennend. Wässerige Kalilauge wirkt nicht auf den Äther; aber die alkoholische Kalilösung zersetzt ihn schon in der Kälte unter Bildung von reinem salpetersauren Kali. Chlor greift ihn lebhaft an unter Entwicklung von salpetriger Säure. Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen ihn.

Naphthalin. 2. B. S. 284.

Das rohe Naphthalin reinigt man auf die Weise, daß man es so lange mit kaltem Alkohol abwäscht, bis dasselbe durch Drücken zwischen Papier keine Fettflecken mehr hinterläßt. Es wird hierauf entweder sublimirt, oder in siedendem Alkohol gelöst; aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Das Naphthalin destillirt mit den Wasserdämpfen leicht über; es besitzt weder alkalische noch saure Reaktion; es löst sich auch in fetten und ätherischen Ölen, aus seiner warm gesättigten Auflösung in Terpentinöl schießt es beim Erkalten in prismatischen Krystallen an. Es vereinigt sich mit Säuren. Von Salzsäure wird es nur wenig gelöst mit rother Farbe, Essigsäure und Oxalsäure lösen es dagegen leicht, die Auflösungen besitzen ebenfalls eine rothe Farbe.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Chlors entstehen aus dem Naphthalin eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die von Berzelius und Laurent näher untersucht worden sind (s. Löwigs Repertorium der organischen Chemie 2. und 3. Jahrgang und Geigers Handbuch 5. Aufl. von Liebig).

Narcitin.

Jourdain (B. Rep. XXI. S. 338) hat aus der Zwiebel und überhaupt aus allen Theilen der gewöhnlichen weißen Narcisse 27 PC. eines eigenthümlichen Stoffs dargestellt, welchen er Narcitin nennt. Er ist durchscheinend, farblos, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfließlich

Digitized by Google

und leicht auflöslich in Alkohol und Wasser. Er bewirkt Erbrechen. Kommt auch in andern Species von Narcissus vor.

Narcotin. 2. B. S. 305.

Anstatt das mit Wasser ausgezogene Opium mit Alkohol zu extrahiren, kann man es auch mit starker Essigsäure kochen, die Flüssigkeit filtriren und mit Ammoniak fällen. Man reinigt das niedergeschlagene Narcotin durch Lösen in kochendem starkem Alkohol, dem man etwas Thierkohle beigemengt hat. — Schaugnessey empfiehlt folgende Methode das Narkotin zu bereiten: 2 Pfund Opium werden mit 20 Pfund Alkohol abgerieben, bis alles Lösliche ausgezogen ist; zur filtrirten Solution setzt man dann ätzendes Ammoniak, bis eine Trübung erfolgt; hierauf werden 15 Pfund Alkohol abdestillirt. Nach dem Abkühlen des Rückstandes findet man eine Masse von gefärbten Narkotinkrystallen, mekonsaurem Ammoniak und Harz. Durch Auswaschen mit Wasser entfernt man das mekonsaure Ammoniak, hierauf wird das Narkotin in einem Quart Wassers, welches mit einer Drachme Salzsäure angesäuert ist, aufgelöst, wobei das Harz im Rückstande bleibt. Aus der Auflösung schießt das salzsaure Narkotin sehr leicht in durchscheinenden, röthlichen, glasartig glänzenden, in Wasser und Alkohol löslichen, intensiv bitter schmeckenden Krystallen an.

Unter dem gleichzeitigen Einfluß von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erleidet das Narkotin eine sehr merkwürdige Zersetzung, es wird daraus eine neue, krystallisirbare Säure gebildet, für welche der Name Opiansäure vorgeschlagen wird (Annal. der Chemie und Pharmacie 43. S. 126).

Natrum. 2. B. S. 94.

Chemisch reines Natrum läßt sich nach dem oben beim Kali angegebenen Verfahren mittelst einer concentrirten Auflösung von Ätzbaryt aus verwittertem Glaubersalz darstellen.

Nicotin. 1. B. S. 725. 2. B. S. 930. Formel nach Ortisoga: $C_{10}H_{16}N_2$.

Darstellung. Ortisoga (Journ. de chim. méd. Mai 1842. S. 317) macerirt gepulverten Tabak 24 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser, preßt aus, verdampft zum Syrup und destillirt mit Kalilauge. Das Destillat, ein Gemisch von Nicotin und Ammoniak, wird mit Oxalsäure gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und das oxalsaure Nicotin durch kochenden absoluten Alkohol aus dem Rückstande ausgezogen, wobei das oxalsaure Ammoniak ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Lösung verdunstet man zur Syrupdicke, zersetzt sie in einem verschließbaren Gefäß durch Ätzkali und zieht das Nicotin durch wiederholtes Schütteln mit Äther aus. Die ätherische Lösung destillirt man im Wasserbade. Dabei geht zuerst Äther, dann Äther und Wasser, zuletzt Nicotin, zuerst farblos, später als ein gelbliches Öl über. Es scheint noch etwas Wasser und Alkohol zu enthalten, wovon es nicht befreit werden konnte. — Barral (Comptes rendus 1842 pr. Sem. S. 224) hat das Nicotin nach einer andern Methode darge-

Digitized by Google

ſtellt. Nach ihm werden 20 Kilogr. trockne elſäſſer Tabaksblätter zerſchnitten, 3 Tage lang mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer digerirt, ausgepreßt und dieſe Behandlung mit den Blättern ſo lange wiederholt, bis ſie alle Schärfe verloren haben. Sämmtliche Auszüge werden zuſammen bis zur Hälfte abgeraucht, hierauf über Kalk deſtillirt; das Deſtillat wird mit Äther geſchüttelt, und dieſe Procedur mit dem Deſtillationsrückſtand wiederholt, bis ſolcher nicht mehr bitter ſchmeckt. Die vereinigten ätheriſchen Tinkturen bleiben jetzt 14 Tage lang bei einer allmählich bis 140° ſteigenden Temperatur ſtehen, worauf man den Rückſtand in einem Strom von trockenem Waſſerſtoffgas über Kalk deſtillirt (bei 190° aus einer im Ölbade ſtehenden Retorte) und das Deſtillat in einer trocknen Flaſche auffängt. Nochmalige Deſtillation auf gleiche Weiſe liefert das Nicotin farblos und völlig rein von Waſſer und Ammoniak.

Das Nicotin iſt, wie ſchon im 1. B. S. 726 angegeben wurde, eine farbloſe, ſehr bewegliche, ölartige Flüſſigkeit, die nach Barral zwar einen ſcharfen, jedoch nicht tabakähnlichen Geruch beſitzt. — Das ſalzſaure Nicotin kann nur bei Anwendung trocknen ſalzſauren Gaſes zur Darſtellung waſſerfrei und in langen Nadeln erhalten werden, die weiß, ſehr flüchtig, zerfließlich, in Alkohol löslich, in Äther unlöslich ſind. Der durch Platinchlorid in einer mit Salzſäure neutraliſirten wäſſerigen Nicotinlöſung hervorbrachte gelbe, kryſtalliniſche Niederſchlag, Nicotinplatinſalz (ſ. 1. B. S. 726) iſt in Waſſer ſchwer, in Alkohol und Äther gar nicht, in Salzſäure beim Erhitzen leicht löslich. — Durch Digeſtion des Nicotins mit Kalihydrat bilden ſich zwei Schichten, von denen die obere eine reichliche Menge Kali gelöſt enthält; wird ſie der Deſtillation unterworfen, ſo geht ein ölartiger Körper von angenehmem Geruch über, der, mit Salzſäure und Platinchlorid gemiſcht, keine Kryſtalle von Nicotinplatinſalz liefert. Bei gelindem Abdampfen liefert dieſe Miſchung eine reichliche Kryſtalliſation von gelblichen durchſichtigen Blättern, welche in Waſſer leicht löslich ſind und darin von Nicotin-Platinchlorid weſentlich abweichen.

Nitrogenium. 2. B. S. 100.

Zuſatz zu den Darſtellungsmethoden des Stickſtoffs.

1.) Man befeſtigt in einer Glasflaſche eine dünne, polirte und zuſammengerollte Kupferſcheibe, die mit Schwefelſäure befeuchtet worden iſt, und ſtellt dann die Flaſche umgekehrt mit der Mündung unter Waſſer. Das Kupfer oxydirt ſich dann auf Koſten der Luft in Folge des vergrößerten Vereinigungsbeſtrebens zum Sauerſtoff, welches durch die Neigung der Schwefelſäure, ſich mit Kupferoxyd zu verbinden, entſteht, wobei dann Kupfervitriol gebildet wird. Statt der Kupferſcheibe kann man noch zweckmäſſiger Kupferdrehſpäne anwenden, mit dieſen die Flaſche füllen und ſie dann mit der Säure darin befeuchten, wodurch alle Theile der Luft in der Flaſche beſſer von der Oberfläche getroffen werden. 2.) In einem kleinen Apparat erhitzt man ein inniges Gemeng von 2 Th. Salpeter mit 1 Th. Salmiak. Beide Salze zerſetzen ſich dabei gegenſeitig; das Ammonium des Salmiaks wird zerſetzt,

Digitized by Google

indem sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kalis und der Salpetersäure im Salpeter Wasser bildet, während der Stickstoff, sowohl der der Säure, als der des Ammoniaks frei wird, und das Chlor sich mit dem Kalium zu Chlorkalium verbindet, welches im Apparate zurückbleibt. Das sich entwickelnde Stickgas ist übrigens mit Chlorgas, mit salzsaurem Gas und mit salpetriger Säure verunreinigt, von welchen allen man es durch Schütteln mit einem Gemenge von Wasser und gelöschtem Kalk (Kalkmilch) leicht befreit.

Olea et Pinguedines. 2. B. S. 105. 959.

Zusammensetzung der Öle.

Man betrachtet jetzt die fetten Substanzen als eine eigenthümliche Art von Salzen, welche man noch nicht künstlich zu erzeugen im Stande war. Durch Säuren, Alkalien und Metalloxyde werden sie, gleich den andern Salzen, zerlegt. Durch erstere, insofern sie sich des Glyceryloxyds bemächtigen oder dasselbe zerstören; durch die Alkalien, indem diese sich mit den organischen Säuren verbinden und Glyceryloxyd abscheiden, was sich in dem Moment des Freiwerdens mit Wasser zu Glyceryloxydhydrat verbindet.

Reinigung der Öle. Zusatz zu 2. B. S. 107.

Die Entfärbung der Öle, besonders des Palmöls, der Wachs-Fett- und Harz-Sorten, wird durch salpetrige Säure, welche durch Zersetzung von Salpeter, Chilisalpeter und anderer salpetersaurer Salze mittelst Vitriolöl bereitet und in die zu entfärbende Substanz geleitet wird, und nachheriges Aufkochen erreicht. Ist die erste Entfärbung ungenügend, so muß dieselbe durch Chlor entweder vor oder während der Verseifung vervollständigt werden. Die Quantität des Salpeters ꝛc. und des Vitriolöls ist von der größern oder geringern Färbung der Öle abhängig.

Sauerstoffabsorption der Öle. Zusatz zu 2. B. S. 109.

Daß die austrocknenden Öle bei weitem mehr Sauerstoff aufnehmen, als die schmierig bleibenden, ist am angeführten Ort bemerkt worden. Diese Fähigkeit der Öle, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und zu glänzenden, festen Überzügen auszutrocknen, wird wesentlich durch ihre Reinheit bedingt; in dem Zustand, in welchem sie im Handel vorkommen, enthalten sie fremde Materien aufgelöst, z. B. Schleim, Eiweiß ꝛc., welche, indem sie die Theilchen des Öls vor der Berührung mit Sauerstoff schützen, seine Oxydation verhindern oder verlangsamen. Nach und nach erleiden diese Stoffe aber selbst eine Zerstörung durch die Einwirkung des Sauerstoffs, und von dem Augenblick an, wo sie vollendet ist, geht die Oxydation des Öls mit großer Schnelligkeit von statten. Die Beobachtung Saussure's, daß Nußöl während dem Zeitraum von 8 Monaten nur 2mal sein eignes Volumen davon aufnahm, in den darauf folgenden 10 Tagen aber das 60fache Volumen, findet in dieser Beschaffenheit seine Erklärung. Die Verwandlung des langsam trocknenden Öls in schnell trocknenden Firniß (s. 2. B. S. 120) beruht nicht, wie man bis jetzt glaubte, auf einer Oxydation durch den Sauerstoff

Digitized by Google

des Bleioxyds, oder auf einer Verseifung des Öls, sondern lediglich auf einer Reinigung des Öls von den beigemischten Materien. Beim anhaltenden schwachen Sieden werden diese Materien zerstört. Gewöhnlich wird dem Öl $\frac{1}{16}$—$\frac{1}{10}$ Bleioxyd zugesetzt, was sich darin vollkommen löst und nach dem Verharzen des Öls an der Luft einen festeren Überzug bildet. Ist die Menge des zugesetzten Bleioxyds zu groß, so tritt Verseifung ein; das Glyceryloxyd wird in der hohen Temperatur zerstört, und durch Bleioxyd ersetzt, es entsteht eine mehr oder weniger dickflüssige Masse, die an der Luft nicht oder erst nach sehr langer Zeit fest wird. Sie enthält in diesem Zustand ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. — Zusatz von Wasser zu dem Gemeng von Öl mit Bleioxyd beschleunigt und befördert die Reinigung desselben, d. h. die Firnißbildung; dauert die Berührung des Bleioxyds und des Wassers mit dem Öl über einen gewissen Zeitpunkt hinaus, so tritt wieder Verseifung ein; das Wasser enthält alsdann Glyceryloxydhydrat. Der bei Anwendung von Wärme bereitete Firniß besitzt stets eine dunkle Farbe und kann zu hellen Malereien nicht angewendet werden. Am schnellsten und reinsten erhält man einen vortrefflichen Firniß, wenn man 1 Pfund Leinöl mit 1 Loth feingeriebener Bleiglätte mengt, alsdann $\frac{1}{16}$ seines Volumens Bleiessig zusetzt, und das Ganze durch Umschütteln aufs sorgfältigste mengt. Wird das Umschütteln 3- bis 4mal von Zeit zu Zeit wiederholt, und läßt man alsdann durch ruhiges Stehen die Mischung klar werden, so hat man einen Firniß von weingelber Farbe und auf dem Boden des Gefäßes eine wässerige Auflösung von Bleizucker, in welcher ein weißer Schlamm in Menge suspendirt ist, der Bleioxyd und die aus dem Öl geschiedenen fremden Substanzen enthält. Gewöhnlich ist der Firniß ebenfalls weißlich getrübt, wird aber durch Filtriren durch Baumwolle vollkommen klar und durchsichtig; er enthält 3—5 PC. Bleioxyd in Auflösung, und trocknet an einem warmen Ort in 24 Stunden vollkommen aus. Durch Schütteln des bleihaltigen Firnisses mit etwas verdünnter Schwefelsäure kann man alles Bleioxyd aufs vollständigste daraus entfernen (s. Liebig in der 5ten Ausgabe von Geigers Pharmac. 1. B. S. 1011).

Bei der Bereitung des Druckerfirniß (2. B. S. 121) wird das Glyceryloxyd in der hohen Temperatur zerstört, wobei die fetten Säuren der Öle ebenfalls eine Veränderung erfahren. Das Öl nimmt eine dunkle Farbe an, es entbindet sich brennbares Gas neben Kohlensäure, bei diesem Zeitpunkt läßt sich das Gas entzünden, allein es brennt nicht fort. Bei stärkerer Hitze entwickeln sich neben permanenten brennbaren Gasen verdichtbare brennbare Flüssigkeiten in Gestalt eines grauen Rauchs, der angezündet mit hellleuchtender Flamme fortbrennt. Wenn eine Probe des Öls auf einem kalten Teller eine dicke Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in lange Fäden auszieht, so ist der Firniß zu seiner Anwendung tauglich.

Ranzigwerden der Öle. Zusatz zu 2. B. S. 109.

Es ist im Vorhergehenden erwähnt worden, daß die fetten Öle anderweitige Stoffe beigemischt enthalten und daß diese beim Zutritt der Luft

Digitized by Google

eine Zerstörung erfahren. Die schmierig bleibenden Öle trocknen dabei zwar nicht ein, erleiden aber diejenige Veränderung, die man das Ranzigwerden nennt (s. 2. B. S. 109). Die fremden Beimischungen erfahren nemlich durch den Einfluß der Luft eine eigenthümliche Zersetzung, wobei sich unter andern Produkten auch ein flüchtiger, widrig schmeckender Körper bildet von sauren Eigenschaften. Diese sich zersetzenden Stoffe, auf die Fette bei dem Ranzigwerden dieselbe Wirkung ausübend, wie das Ferment bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten auf den Zucker, veranlassen das Freiwerden der fetten Säuren, indem sich gleichzeitig das Glycerin entweder für sich abscheidet (wie beim Palmöl) oder sich zersetzt, wie bei den meisten Fettarten. Die bei dem Ranzigwerden der Öle neugebildeten Produkte entstehen demnach auf Kosten der Bestandtheile des Glyceryls und der fremden Stoffe durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Reines Stearin, Margarin oder Olein ist dem Ranzigwerden nicht unterworfen, und die fetten Körper, deren Gemengtheile sie sind, werden um so weniger ranzig, je weniger fremde Beimischungen sie enthalten (Liebig in Geigers Pharmacie S. 982).

Bei der trocknen Destillation der fetten Substanzen (2. B. S. 115) erzeugt sich auch eine höchst durchdringend riechende, die Augen heftig reizende, höchst flüchtige Substanz, welche die Gase begleitet und den flüchtigen Produkten beigemischt ist. Berzelius hat ihr den Namen Akrolein gegeben, früher schon wurde sie von Buchner bei der Destillation des frischen Schweinfettes bemerkt und von ihm Pyrofettäther genannt (B. Inbegriff der Pharmac. 7. S. 98). Erst Redtenbach (Annal. der Chem. und Pharm. 47. S. 113) ist es gelungen, das Akrolein isolirt darzustellen. Am besten kann man es durch Destillation von Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit saurem schwefelsaurem Kali im Überschuß erhalten, in beiden Fällen mit Akrylsäure und ihren Zersetzungsprodukten, im letztern auch mit schwefliger Säure gemengt. Bei der Destillation muß man, um die Augen zu schonen, den Liebig'schen Kühlapparat anwenden und aus der Vorlage noch ein Rohr in den Schornstein oder ins Freie führen. Das Destillat theilt sich in eine wässerige saure Flüssigkeit und ein oben schwimmendes Öl, meist Akrolein mit Akrylharz, einem Zersetzungsprodukt des Akroleins. Man mischt das ganze Destillat mit Bleioxyd, digerirt es damit bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und rectifizirt im Wasserbad, wobei das Akrolein nebst etwas Wasser unter 100° übergeht. Man trocknet es über völlig neutralem Chlorcalcium. Alle Operationen sind mit möglichstem Luftausschluß vorzunehmen, sonst verändert sich einestheils das Akrolein und man hat anderntheils viel von den scharfen Dämpfen zu leiden. Die Ausbeute an Akrolein ist verhältnißmässig gering und schwankend, zuweilen erhält man gar kein Akrolein, sondern nur Akrylsäure u. s. w. Das reine Akrolein ist wasserhell, farblos, stark lichtbrechend und von einem Nase und Augen fürchterlich reizenden Geruch, die Reizung kann bis zur Ohnmacht sich steigern, ohne daß jedoch üble Folgen zurück-

Digitized by Google

bleiben. Geschmack beissend und brennend. Es ist leichter als Wasser, kocht bei + 52°, löst sich in 40 Th. kaltem Wasser, diesem Geruch und Geschmack ertheilend. Sein bestes Lösungsmittel ist Äther. Die wässerige Lösung wird an der Luft bald sauer. Ein Tropfen reines, wasserfreies Akrolein röthet Lakmus nicht, bald aber erstarrt es (oder verdampft ohne diese Erscheinung) und hinterläßt einen rothen Fleck auf Lakmuspapier. Es brennt mit heller weißer Flamme, zieht aus der Luft rasch Sauerstoff an, sich in weißes Disakryl und Akrylsäure verwandelnd. Vitriolöl verkohlt es, Salpetersäure oxydirt es höher, damit leicht verpuffend. Gießt man in ätherische Akroleinlösung Ammoniak, so verschwindet der Geruch und es scheidet sich kohlensaures Ammoniak ab. Kali vernichtet den Geruch des Akroleins, entwickelt dagegen einen Zimmtgeruch und veranlaßt die Entstehung harzartiger Produkte. Akroleinwasser wird von Silbersalpeter weiß und käsig gefällt; beim Stehen reduzirt sich der Niederschlag schnell und die Flüssigkeit riecht nach Akrylsäure und Essigsäure. — Da keine der bis jetzt bekannten fetten Säuren in der trocknen Destillation die kleinste Spur von Akrolein liefert, so muß die Entstehung desselben bei der trocknen Destillation der Fette blos von der Zersetzung des Glycerins der Fette abgeleitet werden.

Thenards Fettsäure (s. 2. B. S. 581) entsteht nur aus der Ölsäure der fetten Substanzen; keine der bekannten krystallisirbaren fetten Säuren liefert bei der trocknen Destillation ein Destillat, welches Fettsäure enthält.

Da die fetten Substanzen Gemenge aus ölsaurem, talgsaurem und margarinsaurem Glyceryloxyd sind, so ist der Zustand dieser Gemenge je nach dem Vorwalten der einen oder andern dieser Verbindungen verschieden.

Besitzen die fetten Körper Geruch, so ist derselbe abhängig von der Beimischung einer Glycerylverbindung einer eigenthümlichen flüchtigen Säure, wie dieß der Fall bei der Butter (2. B. S. 145), dem Hammeltalg (2. B. S. 147) ꝛc. der Fall ist.

Oleum papaveris. 2. B. S. 123.

Reibt man 8 Th. Mohnöl mit 1 Th. Bleichkalk zusammen, so bildet sich eine dicke seifenartige Mischung, welche sich durch Ruhe nicht klärt. Mohnöl mit einer Lösung von Bleichkalk mit Wasser gut zusammengeschüttelt, verliert seine Flüssigkeit und wird zähe und klebrig, wodurch es sich von Olivenöl unterscheidet.

Oleum ricini. 2. B. S. 128.

In Armenien werden zur Darstellung des Ricinusöls die Samen in kupfernen Pfannen geröstet, dann auf flachen Steinen gerieben, der Brei mit Wasser gekocht und das Öl abgeschöpft. Eine feinere Sorte wird aus den entschälten Samen bereitet, die man in Schraubenpressen auspreßt. Seit einigen Jahren wird auf dieselbe Weise auch Ricinusöl in Sarepta gewonnen, welches so hell gefärbt und rein in Geruch und Geschmack ist, wie kein armenisches.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Ricinusöl entsteht eine eigenthümliche farblose Säure von aromatischem Geruch und

Digitized by Google

süßlichem Geschmack, die wenig im Wasser, aber leicht in Äther und Alkohol löslich ist. Tilley nennt diese Säure Önanthylsäure; sie besteht im wasserfreien Zustande aus $C_{14}H_{26}O_3$ (s. Annal. der Chem. und Pharm. 39. S. 160).

Oleum olivarum. 2. B. S. 131.

Die dort angegebene Probe, die Beimischung eines wohlfeilern Öls, namentlich des Mohnöls zum Olivenöl mittelst salpetriger Säure zu entdecken, gibt nicht bei allen Sorten Olivenöls constante Resultate. Es hat darauf nicht nur die Temperatur, sondern auch die Quantität der Säure, welche angewendet wird, einen großen Einfluß. Zum Behuf der Anwendung des Olivenöls als Schmiermittel läßt es sich durch Schütteln mit etwas Bleiessig, Behandlung des geklärten Öls mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Entfernung aller Säure durch Auswaschen mit siedendem Wasser und Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium reinigen. — Ranziges Olivenöl von saurer Reaktion und unangenehmem Geruch erhält seinen milden Geschmack und die Eigenschaften wieder, die es im frischen Zustand besitzt, durch Behandlung mit feingepulvertem krystallisirtem kohlensauren Natrum und nachheriges Auswaschen mit heißem Wasser. Das beste Mittel ist aber die bereits im 2. B. S. 107 erwähnte Filtration des Öls durch Kohlenpulver.

Der bei niederer Temperatur aus dem Olivenöl krystallisirende Bestandtheil desselben (s. 2. B. S. 131) ist nach Pelouze und Boudet eine chemische Verbindung von margarinsaurem und ölsaurem Glyceryloxyd. Wenn die bei 3—4° gestandene feste Masse durch Pressen zwischen Papier von allem Flüssigen befreit ist, kann man sie durch Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten; sie schmilzt bei 20—24°. Wird in Baumöl tropfenweise Chlorschwefel gebracht, so erstarrt das Ganze zu einer Gallerte.

Oleum laurinum. 2. B. S. 135. 962.

Marsson (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. 41. S. 329) hat mittelst Alkohol aus den Lorbeeren einen von den bis jetzt bekannten Fetten verschiedenen fetten Körper geschieden und mit dem Namen Laurostearin bezeichnet. Dasselbe krystallisirt in weißen, seidenglänzenden Nadeln, ist in kaltem Alkohol schwer, in kochendem ziemlich leicht auflöslich, desgleichen auch leicht in Äther; es gibt mit Ätzlauge einen völlig klaren Seifenleim, der, durch Kochsalz zersetzt, eine harte Seife bildet. Durch trockne Destillation gibt es Akrolein und einen fetten, festen Körper. Aus der mit diesem Fett dargestellten Seife läßt sich durch Weinsteinsäure die Laurostearinsäure als ein farbloses, oben schwimmendes Öl abscheiden, das beim Erkalten zu einer durchsichtigen, festen, krystallinischen Masse gesteht. Sie ist leicht löslich im Alkohol und Äther, kann aber aus diesen Auflösungen beim freiwilligen Verdunsten nicht krystallisirt erhalten werden. Ihre alkoholische Auflösung reagirt stark sauer. Übrigens ist es Marsson nicht gelungen, das von Bonaster beschriebene Laurin aus den Lorbeeren darzustellen, wahrscheinlich ist es ein Stearopten gewesen, das sich durch Oxydation des ätherischen Öls in alten Lorbeeren gebildet hatte. —

Digitized by Google

Oleum palmae. Palmöl; Palmbutter.

Soll nach einigen Botanikern aus Cocos butyracea, nach andern aus Avvira Elais kommen. Das Palmöl besitzt die Consistenz von Schweineschmalz, eine rothgelbe Farbe, einen Veilchengeruch und milden Geschmack; es schmilzt im frischen Zustande bei 27°, älteres bei 32—36° zu einem rothgelben Öl. Es wird leicht ranzig und sauer, und enthält dann freie Palmitinsäure, Margarin- und Ölsäure und gibt an Wasser freies Glyceryloxyd ab. Es ist aus einem flüssigen und festen Fett zusammengesetzt. Preßt man das Palmöl stark aus, um Elain so viel als möglich daraus abzuscheiden, kocht dann das zurückbleibende Fett 6 bis 7mal nacheinander mit Alkohol aus, worin sich Elain, freie Ölsäure, freie Margarins. und freie Palmitinsäure auflösen, so bleibt Palmitin ungelöst zurück. Dieses wird dann in kochendem Äther bis zur Sättigung aufgelöst, aus dem es beim Erkalten in kleinen Krystallen anschießt, die man zwischen Fließpapier preßt und durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt. Das reine Palmitin bildet ganz feine Krystalle, schmilzt bei + 48°, erstarrt wieder halb durchscheinend und wachsähnlich, ist spröde und leicht zu pulverisiren. Ist fast unlöslich im Alkohol, löslich in jedem Verhältniß in heißem Äther, und gibt bei der trocknen Destillation Akrolein, aber keine Fettsäure. Das rohe Palmöl gibt letztere in reichlicher Menge, was beweist, daß es Ölsäure enthält.

Das Palmöl wird durch Alkalien leicht verseift, was besonders mit altem Öl leicht von statten geht. Zersetzt man die erhaltene Seife mit Weinsteinsäure oder Salzsäure und löst das sich abscheidende Gemenge von Ölsäure und Palmitinsäure in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt aus der Auflösung beim Erkalten die Palmitinsäure heraus, welche durch Pressen zwischen Fließpapier und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Sie kann auch durch Behandlung des Palmöls vermittelst Vitriolöl erhalten werden. Die Palmitinsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern und ist der äussern Beschaffenheit nach von der Margarinsäure nicht zu unterscheiden, auch besitzt sie genau den nemlichen Schmelzgrad wie diese. In den Lösungen der kohlensauren Alkalien löst sich die Palmitinsäure zu durchsichtigen Seifenleimen auf, aus denen man nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol neutrale palmitinsaure Alkalien erhält. Durch Chlor wird die Palmitinsäure zersetzt. Wird die Palmitinsäure auf 300° erhitzt, so krystallisirt sie dann aus Alkohol nicht mehr in Blättern, sondern warzenförmig ohne Änderung der Zusammensetzung. — Das Palmöl enthält noch eine geringe Menge eines bläulichen Farbstoffes, welcher sich aus dem geschmolzenen Öl, beim langsamen Erkalten desselben, da er schwerer ist als das Palmöl, abscheidet.

Das aus Batavia kommende ächte Macassaröl ist eine bei 25—30° schmelzende, aschfarbige, mit kleinen weißen Körnern von Margarinsäure gemengte Pflanzenbutter, dem über Genua und Marseille kommenden Palmöl ähnlich, welches von Cocus amara kommt. Es riecht für sich ranzig. — Nach Henkenius (Annal. d. Pharm. XV. S. 338) kann man dasselbe

Digitized by Google

künſtlich auf folgende Weiſe darſtellen: Man nehme feines, geruchloſes Sonnenblumenöl 3 Unz., flüſſiges Gänſefett 4 Dr., Kammfett 4 Dr., flüſſigen Storax, Eieröl, Thymianöl, Cacaobutter aa 2 Dr., Neroliöl, Roſenöl aa 1 Dr., peruv. Balſam 10 Gran; miſche alles in einer Flaſche, laſſe es auf einer nicht zu warmen Stelle ruhig ſtehen, und hebe es alsdann an einem kühlen Orte auf.

Über die Prüfung der fetten Öle mittelſt Chlorkalk und Schwefelſäure ſ. Archiv der Pharmac. XXIV. S. 107 und Jahrb. f. prakt. Pharm. 1843. S. 141.

Oleum nucistae expressum. 2. B. S. 156.

Die Muscatbutter iſt ein Gemenge von drei Fetten. Sie unterſcheidet ſich von andern ausgepreßten ſtarren Fetten durch ihre vollkommene Löslichkeit in 4 Th. kochendem abſolutem Alkohol, aus welcher Löſung ſich beim Erkalten der eine Fettſtoff, das Myriſtin, auskryſtalliſirt, während die beiden andern fetten Subſtanzen aufgelöſt bleiben. Zur Darſtellung des Myriſtin erſchöpft man die Muscatbutter mit kaltem Alkohol, preßt den Rückſtand zwiſchen Papier ſtark aus und löſt ihn in warmem Äther auf. Aus der erkalteten ätheriſchen Löſung ſcheidet ſich das Myriſtin in feinen Kryſtallen aus, die man zwiſchen Fließpapier ſtark preßt, ſo lange dieſes noch flüſſiges Fett aufnimmt, und durch Umkryſtalliſiren reinigt.

Das Myriſtin (myriſtinſaures Glyceryloxyd) iſt ſeidenglänzend, kryſtalliniſch, bei 31° zu einem durchſichtigen Öl ſchmelzend; es löſt ſich in allen Verhältniſſen in heiſſem Äther, minder leicht in abſolutem Alkohol und kryſtalliſirt aus dieſen Auflöſungen beim Erkalten. In Waſſer iſt es unlöslich. Es wird nur ſchwierig durch Ätzlauge verſeift, aber vollkommen durch Schmelzen mit Ätzkali in myriſtinſaures Kali und Glycerin zerſetzt, dieß geſchieht ebenfalls durch eine anhaltende Digeſtion, deſſelben mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd, wodurch baſiſches myriſtinſaures Bleioxyd gebildet wird; in der von dem überſchüſſigen Bleioxyd durch Schwefelwaſſerſtoff befreiten Flüſſigkeit läßt ſich Glyceryloxyd nachweiſen. Durch trockne Deſtillation liefert das Myriſtin Akrolein, aber keine Fettſäure.

Die Myriſtinſäure wird aus dem myriſtinſauren Kali (erhalten auf die oben angegebene Weiſe durch Behandlung des Myriſtins mit Kalihydrat) durch Zerſetzung mit Salzſäure ausgeſchieden. Sie erſcheint als ein farbloſes Öl, welches beim Erkalten kryſtalliniſch geſteht. Man reinigt ſie durch mehrere Kryſtalliſationen aus Alkohol oder Äther. — Die Myriſtinſäure iſt ſchneeweiß, kryſtalliniſch, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Äther, aus welcher Löſung ſie beim Erkalten größtentheils herauskryſtalliſirt; ſie iſt unlöslich in Waſſer. Sie ſchmilzt bei 49° und wird bei der Deſtillation zerſetzt; Fettſäure wird dabei nicht gebildet. Die Myriſtinſäure wird von Salpeterſäure heftig angegriffen. Die Zerſetzungsprodukte ſcheinen löslich zu ſeyn, wenigſtens zeigt der nicht zerſetzte Theil noch die Zuſammenſetzung der Myriſtinſäure.

Der Alkohol, womit man die Muscatbutter behandelt hat, enthält die beiden andern Fette derſelben, deren im 2. B. S. 137 bereits Erwäh-

Digitized by Google

nung geſchehen iſt. Beim Verdunſten des Alkohols bleibt eine weiche, rothe Fettmaſſe zurück, welche ein feſtes und ein flüchtiges Fett enthält. Wird dieſe mit Waſſer einer Deſtillation unterworfen, ſo geht ein angenehm riechendes, flüſſiges Öl über. Wird die Fettmaſſe für ſich ohne Waſſer deſtillirt, ſo geht zuerſt daſſelbe Öl über, ſodann erſcheint ein weißer kryſtalliniſcher, dem Paraffin ähnlicher Körper, und es bleibt in der Retorte eine ſchwarze Maſſe zurück, die ſich mit Alkali leicht verſeift; die erhaltene Seife iſt in Alkohol und Waſſer löslich. Salzſäure ſcheidet daraus eine ſchwarze, ölartige Subſtanz ab, die beim Erkalten zu einer humusähnlichen Maſſe geſteht. Dieſelbe iſt ein Gemenge von 2 Fetten, einem weißen und einem ſchwarzen. Das ſchwarze ſcheidet ſich zuerſt beim freiwilligen Verdunſten einer alkoholiſchen Löſung aus. Beide Fette ſind nicht kryſtalliniſch. Das ſchwarze Fett verbindet ſich mit den Salzbaſen.

Cocosbutter. Cocosnußöl. 2. B. S. 137. 962.

Das S. 962 erwähnte Cocin wird dargeſtellt, wenn man die von der Schale befreiten Cocusnüſſe mit Alkohol von 97 ſo oft auskocht, als ſich beim Erkalten noch etwas ausſcheidet. Das Ausgeſchiedene (das Cocin) wird durch Preſſen zwiſchen Papier von Öl befreit und umkryſtalliſirt. — Das Cocin iſt eine ſchneeweiße, glänzende, blättrigkryſtalliniſche Maſſe, ſchmilzt bei 24°, löſt ſich in abſolutem Äther leicht, im gewöhnlichen Äther und Alkohol aber nur ſchwer auf. Es brennt mit heller Flamme und gibt in der trocknen Deſtillation Cocinſäure, Eupion und Akrolein. Bei der Einwirkung von Ätzkali auf Cocin entſteht cocinſaures Kali und Glycerin. — Die Cocinſäure wird erhalten, wenn man reines Cocin in Kalilauge auflöſt und aus der Löſung mit Salzſäure die Säure abſcheidet. Sie iſt vollkommen geruchlos, blendend weiß, nicht kryſtalliniſch, hart und ſpröde, an den Rändern faſt durchſcheinend, ſchmilzt bei 35° und läßt ſich ohne Veränderung deſtilliren.

Oleum Cacao. 2. B. S. 137. Der Hauptbeſtandtheil der Cacaobutter iſt eine kryſtalliſirte Materie, welche bei 29° ſchmilzt, und eine chemiſche Verbindung von Olein und Stearin darſtellt.

Oleum jecoris Aselli. 2. B. S. 140. 962.

Jongh hat über die verſchiedenen Sorten des Leberthrans Unterſuchungen angeſtellt, deren Reſultate ſich im Pharm. Centr.-Bl. 1843. S. 689 angegeben finden. Der Verfaſſer beſtätigt zuvörderſt, daß der Berger Leberthran vorzüglich von drei Dorſcharten kommt, nämlich dem eigentlichen Dorſch oder Torsk (Gadus callarias), dem Sey oder Seif (Gadus carbonarius) und dem Haakjering oder Haifiſch (Gadus pollachius). Der Dorſchthran macht immer die Hauptmaſſe des käuflichen Thranes aus. Der Seythran iſt heller, aber dickflüſſiger als der Dorſchthran und wird in der Kälte leicht ſteif. Die Hailebern geben ihren Thran ſchwer her, während daher von den Dorſch- und Seylebern, die man gleich nach dem Fang in Fäſſer wirft, nach einiger Zeit der von ſelbſt ausgefloſſene Thran abgenommen wird und der braun-blanke Thran dieſer Sorten nur ein durch län-

Digitized by Google

geres Stehen über den Lebern oder längeres Lagern etwas veränderter blanker Thran ist, gewinnt man von den Hailebern durch gelindes Ausschmelzen in der Wärme sogleich eine braune-blanke Sorte. Von allen Arten wird endlich durch 10—20stündiges Kochen der Lebern, welche nichts mehr von selbst hergeben, brauner Thran gewonnen. Der Verfasser konnte für seine Untersuchungen die drei Sorten nur der Farbe nach unterscheiden: 1.) Brauner Leberthran: Dunkelbraun, im durchfallenden Licht grünlich, in dünnen Schichten durchsichtig; von unangenehm empyreumatischem Geruch, bitterem, empyreumatischem Geschmack, schwach saurer Reaction und einem spec. Gew. = 0,929 bei 17,5° C. In kaltem Alkohol von 30° Ph. Belg. lösen sich 5,9—6,5 PC., in siedendem Alkohol von derselben Stärke 6,5—6,9 PC. klar auf; Äther wirkt in allen Verhältnissen lösend. 2.) Braunblanker Leberthran: Farbe dem Malagawein ähnlich, Geruch nicht unangenehm, bitterlicher, den Gaumen etwas reizender Fischgeschmack, schwach saure Reaktion, spec. Gew. 0,924 bei 17,5° C. Löslichkeit in kaltem Alkohol 2,8—3,2 PC., in heißem 6,5—6,8, in Äther unbeschränkt. 3.) Blanker Leberthran: Goldgelb, von nicht unangenehmem Geruch, nicht bitterem, aber im Rachen etwas reizendem Fischgeschmack, schwach saurer Reaktion, spec. Gew. = 0,923. Löslichkeit in kaltem Alkohol 2,5—2,7 PC., in heißem 3,5—4,5 PC., in Äther unbeschränkt.

Die Hauptmasse von allen 3 Sorten besteht aus ölsaurem und margarinsaurem Glycerin von den gewöhnlichen Eigenschaften, darin befinden sich aber aufgelöst freie Buttersäure und Essigsäure, ferner die Hauptbestandtheile der Galle, einige eigenthümliche Substanzen, und nicht ganz 1 PC. Salze, unter denen sich stets Jod-, Chlor- und Spuren von Bromverbindungen finden. Auch enthält das Öl stets freien Phosphor. Der Jodgehalt fand sich bei der braunblanken Sorte am größten. In der braunen Sorte sind Margarinsäure, die Gallenbestandtheile, Buttersäure und Ölsäure, so wie die sogenannten eigenthümlichen Substanzen vorwaltend, während die blanke Sorte gerade an diesen Körpern am ärmsten, am reichsten an Ölsäure und Glycerin, aber an anorganischen Salzen etwas ärmer ist, wie die braunblanke Sorte, in welcher die Salze gleichsam concentrirt erscheinen. — Was den Jodgehalt anlangt, so kann derselbe nur durch Verseifung des Thrans mit Kali, Verkohlung der Seife u. s. w. entdeckt werden, er findet sich aber in jedem ächten Thran. Jongh bestättigt die Bemerkung Steins (Journ. f. prakt. Chem. XXI. S. 308), daß man nämlich weder durch unmittelbare Verkohlung des Thrans, noch durch Verseifung, Zersetzung der Seife durch Säuren und Untersuchung der von den Fettsäuren getrennten Flüssigkeit das Jod auffinden könne, da es im letztern Fall bei den Fettsäuren bleibt. Das Jod kann also nicht frei oder als Jodmetall im Thran enthalten seyn, sondern wahrscheinlich in organischer Verbindung, vielleicht als eine jodhaltige fette Säure. Brom wurde nach Balards Methode, durch Behandlung des alkoholischen Auszugs der Seifenkohle mit Chlorgas und Äther qualitativ nachgewiesen. Um Schwefel und Phosphor in dem Thran

Digitized by Google

aufzufinden, wurde eine gewogene Menge des Thrans vorsichtig durch concentrirte Salpetersäure oxydirt und aus der oxydirten Flüssigkeit Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt. Es fand sich, daß nur bei der Phosphorsäure mehr erhalten wurde, als ohne Oxydation und aus diesem Mehr ergab sich die Anwesenheit von freiem Phosphor in dem Thran. — Durch Schütteln des Leberthrans mit kaltem Wasser erhält man eine Emulsion, aus der sich das Öl nur langsam wieder abscheidet; die unter dem Öl stehende Flüssigkeit klärt sich durch wiederholtes Filtriren, sie ist bei dem braunen Thran gefärbt und empyreumatisch, bei den andern Sorten fast ungefärbt, stets von schwach saurer Reaktion; das so behandelte Öl ist klarer, von schwächerem Geruch, aber immer noch schwach sauer reagirend. Durch Kochen mit Wasser erhält man ganz ähnliche Resultate, auch sind die wässerigen Lösungen nicht concentrirter. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeiten erhält man von allen 3 Sorten rothbraune, in der Wärme sich erweichende, in Wasser wenig, in Äther mehr, in Alkohol fast vollständig lösliche Extracte, welche sich auch in verdünnter Kalilauge lösen und durch Säuren daraus in rothbraunen Flocken wieder gefällt werden. Sie riechen eigenthümlich und schmecken bitter. Äther nimmt daraus eine durchscheinende, klebrige, rothbraune Materie auf, absoluter Alkohol zieht aus dem durch Äther erschöpften Extract eine schwarzbraune, bittere, glasglänzende Masse aus, die mehrere Stoffe enthält, welche Berzelius als Bestandtheile der Galle aufgeführt hat, die aber nur Zersetzungsprodukte derselben sind. — Alkohol von 30° zieht dann aus dem so erschöpften Extract noch einen glänzenden, kohlschwarzen, in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslichen Stoff aus, der ohne Rückstand verbrennt. Nach Einwirkung der genannten drei Lösungsmittel bleibt ein sehr geringer Rückstand der eine organische Substanz und unorganische Salze, aber weder Kali, noch Jod enthält. — Das bei der Verseifung des Leberthrans abgeschiedene Glycerin ist weit dunkler gefärbt als das Glycerin des Olivenöls. Durch Fällung seiner wässerigen Auflösung mit Bleiessig wird es zwar entfärbt, es färbt sich aber beim Abdampfen wieder, selbst wenn dieß im Vacuo geschieht, und beim Erhitzen unter Luftzutritt entsteht stets von neuem wieder der durch basisch essigsaures Blei fällbare Körper. Die aus dem Leberthran abgeschiedene Ölsäure erscheint von brauner Farbe und wird nur dadurch entfärbt, daß man sie an Natrum bindet, die erhaltene Natrumseife wiederholt in kochendem Alkohol auflöst und die Lösung unter 0 erkältet, wo zuletzt die Seife ganz weiß erscheint. Die braune Substanz, welche hierbei im Alkohol gelöst bleibt, kann durch verdünnte Schwefelsäure daraus gefällt werden. Durch Wiederauflösen in Alkohol und Abdampfen geht sie in eine unlösliche Modifikation über. Die alkoholische Lösung wird durch Bleiessig gefällt und das Filtrat enthält nur noch ein Gemenge mehrerer organischer Bleisalze in sehr kleinen Mengen. Aus dem Bleiniederschlag kann man die braune Substanz durch Digeriren mit kohlensaurem Natrum an letzteres übertragen und aus dem Natrumsalz durch Schwefelsäure abscheiden. Diese braune

Digitized by Google

Substanz verhält sich, wie eine Säure; sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser ganz unlöslich, in Äther und Alkohol zum größten Theil löslich, doch vermehrt sich der unlösliche Antheil bei jedem Wiederabdampfen. — Die unlösliche Modifikation ist schwarzbraun, glänzend, in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, in Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf. — Zersetzt man die Natrumseife des Leberthrans mit Schwefelsäure, trennt von der sauren Flüssigkeit die fixen Fettsäuren und destillirt dann die Flüssigkeit, so erhält man ein saures Destillat von eigenthümlichem Geruch, welches Essigsäure und Buttersäure enthält.

Eine Leberthranseife erhält man nach Deschamp aus 30 Theilen Leberthran, 4 Th. Natrumhydrat und 1 Th. Wasser.

Durch Auskochen der Leber von Raja clavata und Raja batis wird das Rochenleberöl bereitet, welches in einigen Gegenden Frankreichs und Belgiens dem Leberthran als Arzneimittel vorgezogen wird. Dasselbe ist hellgelb, von thranartigem Geruch, 0,928 sp. Gew., röthet Lakmus, setzt an der Luft eine feste Masse ab, ist in Wasser unlöslich, löslich in kochendem Alkohol und Äther, beim Erkalten scheidet sich aber wieder die größte Menge aus. Durch Behandeln mit Ätzkali gibt es eine in Alkohol lösliche Seife, die durch Zersetzen mit einer Säure Margarinsäure, Ölsäure und etwas Glycerin und Phocensäure von sehr unangenehmem Geruch liefert. Es enthält Jodkalium, welches man durch Zersetzen der Seife mittelst Säuren, Verdampfen der Salzflüssigkeit zur Trockne und Behandeln mit Alkohol darstellen kann.

Spermaceti. Wallrath. 2. B. S. 152. 964.

Die Ansicht von Dumas und Peligot, daß der Wallrath eine Verbindung des Äthals mit Margarinsäure und Ölsäure sei, fand Smith (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 241) nicht bestättigt. Die aus der Wallrathseife (durch Schmelzen des Wallraths mit Kalihydrat erhalten) mittelst Salzsäure abgeschiedenen fetten Säuren liessen sich in eine feste krystalliniſche und eine flüssige, d. h. bei 17° C. schmelzende Säure scheiden. Letztere rührt wohl nur von dem Öl her, welches den natürlichen Wallrath begleitet. — Die feste Säure, Äthalsäure, durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigt, schmilzt bei 54,5 C., und erstarrt zu einer nadelförmigen, strahligen, wachsartigen Masse; sie löst sich leicht in warmem Alkohol, daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirend, ist auch in Äther löslich und ohne Rückstand flüchtig. Sie besteht im wasserfreien Zustande aus $C_{32}H_{62}O_3$. Das Hydrat enthält 1 At. Wasser. In der trocknen Destillation gibt der Wallrath ein Destillat, welches weit schmelzbarer ist, als Wallrath selbst. Wasser zieht aus diesem Destillat keine Spur von Fettsäure aus. Verseift man die Masse mit Kalilauge, löst die Seife in Wasser, und schüttelt die Lösung wiederholt mit Äther, so nimmt letzterer Ceten und etwas unzersetzten Wallrath auf. Die rückständige wässerige Lösung gibt, mit Chlorcalcium zersetzt, eine Kalkseife, aus der man durch Salzsäure die Säure abscheiden kann. Diese ist keine Ölsäure, sondern der Hauptmasse nach nichts als reine Äthalsäure, gemengt mit einer kleinen

Digitized by Google

Menge der die Äthalsäure begleitenden öligen Säure. Weiterhin zersetzt sich der Wallrath vollständig und dann treten auch Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure u. s. w. auf; Äthal erscheint nie. — Die Äthalsäure (Cetylsäure) ist in der Zusammensetzung mit der Palmitinsäure identisch. Was die Natur des Wallraths betrift, so scheint derselbe kein eigentliches Fett zu seyn, sondern sich mehr dem Cholesterin anzureihen, daher Äthalsäure und Äthal in ihm nicht präexistiren, sondern durch die Einwirkung des Kali gebildet werden. Der Wallrath läßt sich auch nur durch mehrtägige Digestion mit Ätzkalilauge oder durch Schmelzen mit Kalihydrat verseifen, ferner erscheint bei der Destillation des Wallraths keine Spur von Äthal, während dieß geschieht, wenn man Wallrath mit Kalilauge destillirt; endlich entsteht nur bei energischer Einwirkung der Alkalien auf Äthal Äthalsäure. Man kann also annehmen, daß die Alkalien den Sauerstoff des Wallraths bloß bestimmen, sich vorzugsweise auf die eine Hälfte des Radikals zu werfen. Bei starker Erhitzung des Wallraths geht diese Theilung sogar so weit, daß eine Hälfte des Radikals sauerstofflos wird. — Durch Oxydation des Wallraths mit Salpetersäure entstehen nach Radcliff (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 349) mehrere Säuren. Bei Einwirkung einer mäßig starken Salpetersäure auf Wallrath in der Hitze, geht in die Vorlage nur Wasser und eine sehr kleine Menge einer angenehm riechenden öligen Säure (Tilleys Önanthylsäure?) über. Nach sehr langer Einwirkung der Salpetersäure ist in der Flüssigkeit Bernsteinsäure enthalten, die beim Erkalten auskrystallisirt. Verdampft man die nicht weiter oxydirte Mutterlauge von Abscheidung der Bernsteinsäure, so erhält man, außer neuen Quantitäten Bernsteinsäure, einen weißen, körnigen, in warmem Wasser löslichen und daraus krystallisirenden, Basen sättigenden Körper (welcher, wenn man die Oxydation des Wallraths früher unterbricht, das Hauptprodukt ist), dessen Zusammensetzung der Pimelinsäure sehr nahe kommt. Bei einer nochmaligen Darstellung erhielt der Verfaßer eine andere, schön blumenkohlartig-krystallisirende, in Wasser leichtlösliche Säure. Wahrscheinlich bildet sich bei Oxydation des Wallraths zuerst Pimelinsäure, welche dann durch Aufnahme von Sauerstoff in Adipinsäurehydrat übergeht. 2 At. Adipinsäure + 11 O geben aber 7 At. Bernsteinsäurehydrat und 1 At. Wasser. Eine weitere Menge Sauerstoff erzeugt jedoch eine andere Verbindung und macht die Untersuchung der Zwischenprodukte schwierig.

Wachs (Cera). 2. B. S. 155. 965.

Wie im 2. B. S. 965 angeführt wurde, soll nach den Untersuchungen von Heß das Wachs eine einfache Substanz seyn. Liebig (Geigers Handbuch 5. Aufl. S. 1028) nimmt jedoch als entschieden an, daß das gewöhnliche Wachs ein Gemenge in sehr ungleichen Verhältnissen von den im 2. B. S. 157 beschriebenen Stoffen ist, obwohl es auch Wachs geben kann, welches nur den einen oder den andern dieser beiden Körper enthält. — Das aus der Wachsseife geschiedene Säuregemenge besteht nach Chevreul aus Margarin- und Ölsäure, nebst dem nicht sauren unverseif-

Digitized by Google

ten Cerain, welches letztere die nemliche Zusammensetzung hat, wie das Myricin. Das Wachs der Kohlblätter gesteht bei 75°, mit Alkalien behandelt wird es nicht verseift, es verhält sich mithin genau wie das Cerain und Myricin. Das Wachs der Myrica cerifera schmilzt bei 49° und gibt bei seiner Verseifung Talgsäure, Margarin- und Ölsäure neben Glyceryloxydhydrat. Alle übrigen Arten von den Substanzen, die man mit Wachs bezeichnet, lassen sich zwischen beiden zuletzt genannten klassificiren, es sind Gemenge in den mannigfaltigsten Verhältnissen von unverseifbaren mit verseifbaren Materien. — Starke Salpetersäure hat auf weißes Wachs in gelinder Wärme eine starke Einwirkung, hat dieselbe einige Tage angehalten, so wird das veränderte Wachs beim Erkalten der Flüssigkeit nicht mehr fest, sondern schwimmt als ein dickes schwerflüssiges Öl auf derselben. Wird die Oxydation unter stetem Zusatz von Salpetersäure noch mehrere Tage fortgesetzt, so wird endlich alles in der Säure aufgelöst, während die Entwicklung von rothen Dämpfen fortdauert. — Die Destillationsprodukte des Wachses sind bei Oleum cerae (2. B. S. 238) beschrieben worden. Wird die Wachsbutter mit Kali verseift und die fette Säure durch Salzsäure von dem Alkali getrennt, so bildet dieselbe nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol warzenförmige weiße, fettig anzufühlende Krystalle von geringem Glanz, die bei 54° schmelzen und bei 52,2° erstarren. — Durch Ausziehen des gelben und gebleichten Wachses mit einer verdünnten alkoholischen Kalilösung schied Brandes (Archiv für Pharm. XXVI. S. 283) nach vorherigem Verdunsten des Alkohols aus der Auflösung mit Salzsäure aus 1 Unze Wachs 15 bis 30 Gran Wachssäure.

Zuweilen wird das Wachs innerlich in Form einer Emulsion verordnet. Auf folgende Weise läßt sich, nach Roel Thiaville, eine solche Mixtur am besten darstellen: 1¼ Th. Wachs läßt man in einem erwärmten Mörser schmelzen, setzt nach und nach unter beständigem Reiben 8 Th. Zucker, hierauf 4 Th. Gummipulver, und endlich in kleinen Portionen das vorgeschriebene Menstruum hinzu.

Japanisches Wachs. 2. B. S. 159.

Nach der Untersuchung von Stahamer (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 159) ist das japanische Wachs palmitinsaures Glyceryloxyd. Die Palmitinsäure hat bekanntlich die Zusammensetzung wie die Äthalsäure, und es ist also das japanische Wachs vom Wallrath nur darin verschieden, daß letzterer kein Glycerin, sondern Äthal enthält. Das vom Verfasser untersuchte Wachs bestand aus ziemlich großen Stücken, war etwas weicher und brüchiger als das gebleichte Bienenwachs, übrigens demselben sehr ähnlich. Durchs Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird es verseift; die entstandene Seife löst sich leicht in heissem Wasser und wird daraus durch Kochsalz als eine weiße harte Natrumseife abgeschieden. Löst man letztere wieder im Wasser, erhitzt die Auflösung zum Sieden und zersetzt durch Chlorcalcium, so erhält man eine Kalkseife, aus der man, wenn solche im Was-

Digitized by Google

ser suspendirt wird, durch Salzsäure die Wachssäure (Palmitinsäure) isolirt erhalten kann. Wird sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus einer Mischung von Äther und Alkohol gereinigt, so erscheint sie vollkommen weiß, und kommt dann mit der Modifikation der Palmitinsäure, in welche diese bei 300 übergeht, überein. — Daß die Palmitinsäure im japanischen Wachs mit Glycerin vorbunden sei, geht theils aus der Akroleinbildung bei trockner Destillation (welches sich nur aus dem Glycerin bilden kann), theils daraus hervor, daß aus der Flüssigkeit, die man von der durch Bleioxyd mit dem Wachs erhaltenen Seife abgeschieden hat, nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff beim Abdampfen ein gelblicher süßer Syrup erhalten wird. Bei trockner Destillation gibt das japanische Wachs erst etwas gelbliches Destillat, dann mehr von diesem und viel Akrolein, endlich ein dunkleres Destillat und eine schwammige Kohle. Das erste gelbliche Destillat, bei 54 C. schmelzend und bei 47° erstarrend, gibt an Wasser keine Fettsäure ab. Es läßt sich durch Kali verseifen und die aus dieser Verbindung abgeschiedene Säure ist Palmitinsäure, mit einer kleinen Menge von einer nicht näher untersuchten Säure verbunden. Durch anhaltendes Digeriren des japanischen Wachses mit reiner Salpetersäure erhält man daraus Bernsteinsäure in Nadeln krystallisirt. Dabei werden wahrscheinlich, ehe zuletzt die Bernsteinsäure erscheint, auch andere Zersetzungsprodukte des Wachses erzeugt, wie dieß auch bei Behandlung des Wallraths mit Salpetersäure der Fall ist.

Die Fettsäuren, welche Bestandtheile der Öle und Fette ausmachen, finden sich im 2. B. S. 573 beschrieben. Es sind hier nur noch die neuern Untersuchungen über diese Substanzen anzuführen.

Talgsäure, Stearinsäure. Man kann aus der im Handel vorkommenden rohen Talgsäure reine Säure darstellen, wenn man dieselbe öfters aus Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt bei 70—75° stehen bleibt. Auch wird die Talgsäure aus dem Talg geschieden, wenn man diesen mit der Hälfte seines Gewichts Vitriolöl sorgfältig mischt und durch Schmelzen der erhaltenen Masse in heissem Wasser das schwefelsaure Glyceryloxyd entfernt. Die Talgsäure scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche ab und kann durch Pressen im erwärmten Zustand von dem größten Theil der beigemengten Ölsäure, und sodann durch Krystallisation aus Alkohol vollkommen gereinigt werden. Die Talgsäure schmilzt bei 70 und kann unzersetzt nicht destillirt werden. Bei der Destillation zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Margaron und Margarinsäure. Stearon, welches sich aus Talgsäure bilden soll (2. B. S. 118), existirt nach den Versuchen von Redtenbacher nicht.

Das talgsaure Glyceryloxyd (Stearin) wird rein gewonnen, wenn man Hammeltalg im Wasserbade schmilzt, dann das 8fache Volumen Äther zusetzt und dem Erkalten überläßt. Die zu einem festen Brei von Krystallen erstarrte Masse wird ausgepreßt und mit Äther ausgewaschen.

Digitized by Google

Margarinsäure. Findet sich auch in der Butter und im Getreidefuselöl. Nach Mulder verwandelt sich die Önanthsäure bei wiederholter Destillation in Margarinsäure. Letztere wird leicht aus der Talgsäure dargestellt, wenn man diese mit ihrem gleichen Gewicht Salpetersäure von 32° B. einige Minuten im Sieden erhält, wo nach Erkalten der Flüssigkeit sich Margarinsäure auf der Oberfläche derselben ausgeschieden hat. Man preßt die Säure zwischen Papier und reinigt sie durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Von der ihr sehr ähnlichen Talgsäure unterscheidet sie sich vorzüglich dadurch, daß sie bei einem geringern Grad von Wärme, nemlich bei 60°, schmilzt.

Aus den Untersuchungen von Redtenbacher, Varrentrapp und Bromeis geht deutlich hervor, daß Talg- und Margarinsäure verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals sind. Wird dieses Radikal = R. (C34H66) mit Margaryl bezeichnet, so ist Margarinsäure = R + O (Margarylsäure), Talgsäure = R2 + O (Untermargarylsäure). Demnach könnte das Margaron (s. 2. B. S. 118) als Margaryloxyd angesehen werden.

In der trocknen Destillation geht die Margarinsäure größtentheils unverändert über; ein kleiner Theil davon wird jedoch zersetzt unter Bildung von Margaron und Kohlensäure. Margaron wird am reichlichsten erhalten, wenn man 1 Th. Margarinsäure mit ½ gebranntem Kalk innig mengt, und das Gemenge so lange destillirt, bis das Destillat stark gefärbt erscheint. Letzteres wird mit Kalilauge gekocht, und von den gleichzeitig gebildeten, öligen, flüssigen Stoffen durch Krystallisation aus Äther gereinigt. Das Margaron ist weiß, perlmutterglänzend, leicht zu pulvern, bei 76° schmelzend und verflüchtigt sich auf einem heißen Platinblech unzersetzt.

Wird Talgsäure mit Salpetersäure von 32° erhitzt, so entstehen nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte. Anfangs zersetzt sich die Talgsäure in Margarinsäure, wobei auch, wenn die Talgsäure noch Ölsäure enthält, anderweitige Produkte entstehen. Wird die Talgsäure, oder vielmehr die jetzt in Margarinsäure verwandelte Talgsäure, mehrere Tage in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so verschwindet sie nach und nach vollständig; zuletzt entsteht eine klare salpetersaure Lösung, welche Bernsteinsäure und Korksäure enthält. Es kann daher die Korksäure, deren Bereitung im 1. B. S. 657 beschrieben worden ist, auch dadurch erhalten werden, daß man die Auflösung der Talgsäure in Salpetersäure bis zur Hälfte verdampft und die Flüssigkeit ruhig erkalten läßt. Die erstarrte Masse wird mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit, gepreßt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der heißen wässerigen Auflösung gereinigt.

Ölsäure (2. B. S. 576). Wird aus Mandelöl rein erhalten, wenn man dasselbe mit Kalilauge so lange kocht, bis sich ein klarer Seifenleim gebildet hat; man zersetzt den Leim durch Salzsäure und digerirt die abgeschiedene Fettsäure mehrere Stunden lang bei 100° mit Bleioxyd. Es entsteht ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd, welches

Digitized by Google

man mit Äther übergießt und einige Zeit in der Kälte stehen läßt. Der Äther, saures ölsaures Bleioxyd lösend, läßt ein Gemenge von basisch ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd ungelöst zurück. Die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, zu dem so viel Salzsäure gesetzt war, als hinreichend ist zur vollständigen Zersetzung des ölsauren Salzes. Das Ganze wird nun stark geschüttelt, dabei scheidet sich Chlorblei aus, während die Ölsäure in Äther gelöst bleibt. Durch Verdunstung der ätherischen Lösung wird die reine Ölsäure gewonnen. — Auf ähnliche Weise läßt sich auch aus der rohen Ölsäure, welche bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen abfällt, reine Ölsäure darstellen. Bei der trocknen Destillation wird die Ölsäure größtentheils zersetzt; als Rückstand bleibt Kohle. Die Produkte der Destillation sind Fettsäure, Kohlensäure, ölbildendes Gas und mehrere Kohlenwasserstoffverbindungen in flüssiger Gestalt, im Rückstand bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Das zuerst übergehende Destillat besteht ganz aus der im 2. B. S. 581 erwähnten Thenard'schen Fettsäure. Sie ist das einzige feste Produkt, welches in der Destillation der reinen Ölsäure auftritt. Alle fetten Öle und Fette, welche Ölsäure enthalten, liefern bei der trocknen Destillation Fettsäure, daher die Bildung von Fettsäure durch Destillation irgend eines Fetts als Reagens auf vorhanden gewesene Ölsäure anzusehen ist. — Salpetersäure zersetzt mit Heftigkeit die Ölsäure. Die Ölsäure verdickt und verharzt sich und es entsteht eine weiße feste Säure, die sich mit Kali verseift unter rother Färbung. Die Seife gibt durch Zersetzung mit einer Säure eine sehr geringe Menge eines dicken, braunen Öls, welches die Respirationswerkzeuge heftig angreift. Ist die Einwirkung der Salpetersäure ganz beendigt, so bleibt eine klare salpetersaure Lösung, in welcher Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Azelainsäure und Azoleinsäure enthalten sind. Kleesäure wird nicht gebildet. Laurent, der diese Resultate erhielt, bediente sich bei seinen Versuchen einer Ölsäure, welche eine nicht unbeträchtliche Menge Margarinsäure enthielt, so daß der Ursprung der erwähnten Produkte aus der Ölsäure allein nicht abgeleitet werden kann. — Vitriolöl und Salzsäure färben die Ölsäure augenblicklich. Beim Schmelzen der Ölsäure mit Kali entwickelt sich Wasserstoffgas unter Bildung einer neuen Säure (Olidinsäure) und Essigsäure, zugleich entsteht noch eine kleine Menge Kleesäure und Kohlensäure.

Ölsaures Glyceryloxyd (Olein) s. 2. B. S. 111 findet sich auch im Gehirn des Menschen, theils frei, theils in Verbindung mit Phosphorsäure, als Oleophosphorsäure. Nach Kerwyk erhält man es rein, wenn man ein Gemenge aus 2 Th. reinen Olivenöls und 1 Th. einer mäßig starken Natrumlauge unter öfterm Umschütteln 24 Stunden stehen läßt, dann zur Scheidung der gebildeten Seife von dem unverseiften Öl schwachen Alkohol zusetzt und erhitzt, wo sich die Seife auflöst und das Olein sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit absondert.

Das ölsaure Glyceryloxyd der eintrocknenden Öle, welches durch sal-

Digitized by Google

petrige Säure nicht erstarrt, wird gleich dem Olein der nicht eintrocknenden Öle durch Alkalien verseift, und die wässerige Flüssigkeit enthält Glyceryloxyd aufgelöst. Die Säure dieser Öle hat den Namen Olinsäure erhalten. Sie erscheint, durch andere Säuren aus ihrer Verbindung abgeschieden, als eine ölartige Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften wesentlich von der eigentlichen Ölsäure abweicht. Sie wird durch salpetrige Säure nicht in Elaidinsäure verwandelt, und erleidet an der Luft durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine ähnliche Veränderung, wie sie das trocknende Öl, aus dem sie erhalten worden, für sich erfährt. Wird sie mit 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt, so tritt eine heftige Reaktion ein. Die ganze Masse wird tief roth, dick und zähe, wie alter Leinölfirniß. Hat die Einwirkung der Salpetersäure längere Zeit gedauert, so wird die Mischung wieder dünnflüssiger, erstarrt aber nach 24 Stunden zu einer halbflüssigen Masse. Wird dieselbe mit Wasser ausgekocht, so scheidet sich Margarinsäure aus; in der salpetersauren Lösung befindet sich Korksäure, aber keine von den Fettsäuren, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ölsäure gewonnen werden; dagegen entsteht eine große Menge Oxalsäure. In der trocknen Destillation gibt sie gleich der Ölsäure Fettsäure.

Elaidin und Elaidinsäure. Die Bildung und Darstellung dieser Stoffe ist im 2. B. S. 130. 578 und 961 erwähnt worden. Das ölsaure Glyceryloxyd der nicht trocknenden Öle wird, wie an den angeführten Orten nachgewiesen ist, durch salpetrige Säure in elaidinsaures Glyceryloxyd verwandelt, ist aber stets mit margarinsaurem Glyceryloxyd gemengt. Durch Kochen mit Ätzlauge wird das elaidinsaure Glyceryloxyd in elaidinsaures Kali und freies Glyceryloxyd zersetzt. Die Elaidinsäure erhält man am reinsten aus der Ölsäure, in welche man mehrere Minuten lang salpetrigsaures Gas leitet. Nach einiger Zeit hat sich die Ölsäure in Elaidinsäure verwandelt, von welcher man die anhängende Salpetersäure durch kochendes Wasser entfernt, sie hierauf in gleich viel Alkohol auflöst, aus welcher Auflösung sich in der Ruhe die Elaidinsäure als eine feste, blättrige Masse auskrystallisirt. In der trocknen Destillation geht sie größtentheils unzersetzt über; ein Theil jedoch zersetzt sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen. Die reine Elaidinsäure gibt dabei keine Fettsäure. Wird die Elaidinsäure mit einem großen Überschuß von Kalihydrat behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas Essigsäure und dieselbe neue Säure (Olidinsäure), welche bei gleicher Behandlung aus der Ölsäure erhalten wird.

Zur Darstellung der Olidinsäure erhitzt man Ölsäure oder Elaidinsäure mit dem 3fachen Gewicht einer starken Ätzlauge unter beständigem Umrühren, bis zu dem Zeitpunkt, wo das Wasser entfernt ist und das Kalihydrat zu schmelzen anfängt. In diesem Zeitpunkt entwickelt sich Wasserstoffgas, indem Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Säure tritt. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser gebracht, welches

Digitized by Google

das freie Kali und das gleichzeitig mitgebildete essigsaure Kali auflöst, während die in der alkalischen Lauge unauflösliche Seife sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begibt. Dieselbe wird abgenommen, mehrmals in dest. Wasser gelöst und aus der Lösung durch Kochsalz wieder ausgeschieden. Aus der gereinigten Seife wird nun durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure die reine Olidinsäure gewonnen. Die Olidinsäure stellt eine krystallinische, leicht zerreibliche, schneeweiße Masse dar, welche bei 62° schmilzt. Aus der alkoholischen Lösung kann sie in Krystallen erhalten werden.

Es ist oben bei Betrachtung der Ölsäure erwähnt worden, daß sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ölsäure verschiedene Säuren bilden; auch entsteht, nach Laurent, beim Digeriren gleicher Gewichtstheile Ölsäure und Salpetersäure Önanthsäure.

Ätherische Öle. 2. B. S. 160.

Unter ätherischen Ölen begreift man alle zugleich neutralen, flüchtigen und geruchreichen Substanzen, die sich bei dem Act der Vegetation erzeugen oder die man künstlich durch Aufeinanderwirkung gewisser Pflanzenstoffe hervorbringt. Es wird daher diese Benennung auf Körper von gänzlich verschiedener Zusammensetzung angewandt. Die meisten ätherischen Öle sind flüssig, nur wenige lassen sich krystallisirt erhalten; viele bestehen aus Gemengen von 2 und selbst 3 eigenthümlichen Stoffen, die man nur selten durch Destillation bei verschiedenen Temperaturen für sich erhält. Die meisten ätherischen Öle sind Gemenge eines sauerstoffhaltigen Öls und eines Kohlenwasserstoffs. Bisweilen ist das sauerstoffhaltige Öl krystallisirt, während das andere flüchtig ist; in diesem Fall gelingt die Scheidung von dem ersteru leicht, durch Destillation; der Kohlenwasserstoff wird aber immer mit einer gewissen Quantität des andern Produkts erhalten werden. Durch schmelzendes Kali wird aber, nach Gerhardt und Cahours (s. Annal. der Chem. und Pharm. 38. S. 69) das sauerstoffhaltige Öl zurückbehalten und der Kohlenwasserstoff (das sauerstofffreie Öl) destillirt unverändert über.

Verhalten der ätherischen Öle zu Jod. Zusatz zu S. 172 des 2. B.

Die sauerstofffreien Öle geben, mit Jod in Berührung, mit einer Art von Verpuffung Wasserstoff an das Jod ab, und eine gewisse Menge Jod nimmt den Platz dieses ausgetretenen Wasserstoffs ein; in dieser neuen Verbindung, welche noch sehr reich an Wasserstoff ist, wird durch Hinzubringung von Jod kein Wasserstoff mehr abgeschieden. Ähnlich verhält sich Chlor und selbst Sauerstoff, beide nehmen Wasserstoff hinweg und treten an seine Stelle, in der Art nemlich, daß die neuentstandenen Produkte, das Harz z. B., stets weniger Wasserstoff enthalten müssen als das Öl.

Chromsäure wirkt auf mehrere ätherische Öle zersetzend ein. Behandelt man die Öle von Anis, Sternanis, Fenchel, römischem und deutschem Kümmel und Zimmt mit einem Gemisch von doppeltchroms. Kali, Schwefels. und Wasser, so werden als Produkte Essigsäure und eine oder 2 an-

Digitized by Google

dere Säuren erhalten, die der Benzoesäure ähnlich sind. (Comptes rendus XIII. S. 433).

Verfälschung der ätherischen Öle mit Alkohol. Zusatz zu 2. B. S. 175.

Borsarelli (Rep. d. Pharm. 22. S. 218) bedient sich zur Nachweisung des Alkohols in ätherischen Ölen des Chlorcalciums. Enthält das Öl eine merkliche Menge Alkohol, so löst sich das Chlorcalcium gänzlich auf, eine flüssige Schicht unter dem Öl bildend. Ist nur wenig Alkohol vorhanden, so bekommen die Stücke des Chlorcalciums Risse, verlieren ihre Form und vereinigen sich am Boden der Röhre zu einer weißen festhängenden Masse. Enthält aber das Öl keinen Alkohol, so erleiden die Stücke keine Veränderung in ihrer Gestalt. Zu dieser Prüfung bedient man sich eines am untern Ende geschlossenen Cylinders von etwa 3 Centimeter Durchmesser und 12 Centimeter Länge, füllt denselben zu ⅓ mit dem Öl, wirft kleine trockne und staubfreie Stücke Chorcalcium hinein, verschließt die Öffnung, erwärmt, unter bisweiligem Bewegen, 4 bis 5 Minuten im Wasserbad, und läßt erkalten. Bei dieser Prüfung ist noch zu beobachten, daß man vom Chlorcalcium Anfangs nur sehr wenig hinzusetzen darf, und erst nach und nach mehr, damit, wenn nur eine geringe Menge Alkohol vorhanden ist, dieser nicht von dem Salz verschluckt wird, ohne dasselbe merklich zu verändern. Es ist übrigens leicht, die Quantität Alkohol und Öl in einer solchen Mischung zu bestimmen, wenn man das Gewicht oder Volum des erstern mit dem des reinen Öls, welches über der Lösung des Chlorcalciums schwimmt, vergleicht.

Oleum Amygdal. amar. 2. B. S. 176.

Bildung. Styracin, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, liefert Bittermandelöl.

Zur Darstellung des Öls rührt man die von dem fetten Öl größtentheils befreiten Mandeln mit kaltem Wasser an und läßt sie 24 Stunden damit stehen. Man setzt dann mehr Wasser zu und destillirt, oder leitet Wasserdampf so lange durch die mit kaltem Wasser digerirte Masse, bis die übergehende Flüssigkeit kein Öl mehr enthält. Das zuerst übergehende Wasser ist klar und enthält viel Öl gelöst, später geht das Wasser milchig über; sobald es wieder klar destillirt unterbricht man die Arbeit. Wird die zuerst erhaltene klare Flüssigkeit, nachdem man das daraus abgesetzte Öl getrennt hat, mit der trüben Flüssigkeit gemengt, so klärt sich diese, indem sich das in ihr suspendirte Öl löst. Daher muß das klare Wasser nochmals rectifizirt werden. Das zuerst übergehende enthält sämmtliches Öl, dessen Menge fast eben so groß ist, wie die zuerst erhaltene (Geigers Handb. S. 1042).

Bei der Gährung der Mandelrückstände, der Ölkuchen, mancher Früchte, z. B. der Kirschen, bildet sich ein Öl, welches häufig mit Blausäure und Bittermandelöl verwechselt worden ist und wahrscheinlich ein Produkt der gleichzeitigen Zersetzung des Amygdalins und des vegetabilischen Eiweißes

Digitized by Google

ist. Rossignon (Comptes rendus XIII. S. 551) nennt es Cyanoil. Um es zu erhalten, läßt man die vom fetten Öl durch Auspressen befreiten und mit Wasser zu einem Brei angestossenen Bittermandelkuchen auf Papier ausgebreitet unter zuweiligem Umwenden gähren; die Gährung tritt nach einiger Zeit unter Entwicklung von Essigsäure ein. Die gegohrne Masse wird mit Kalilauge destillirt, und das Destillat in einer kaltgehaltenen und mit Kalilauge zum Theil angefüllten Vorlage aufgefangen. Das Cyanoil scheidet sich, auf der Kalilauge schwimmend, ab und wird durch Behandlung mit etwas Chlorwasser und nachherige Rectifikation über Kali gereinigt. Das Cyanoil, welches sich auch bildet, wenn der Mandelbrei mit Käse gemengt der Gährung unterworfen wird, ist eine ölartige, farblose, flüchtige Flüssigkeit, riecht durchdringend, bittermandelähnlich und besitzt eine scharfen Geschmack. Es ist neutral, in Wasser unlöslich, mit purpurrother Flamme verbrennend, ähnlich dem Cyan, etwas Kohle hinterlassend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam ohne Zersetzung. Es wird nicht zersetzt von Chlor, Brom, Jod und von Kalilauge. Es löst Kampher, Wachs und Fette auf, mit Steinöl und Salpetersäure mischt es sich in allen Verhältnissen. Mit trockner Salzsäure gibt es Wasser und ein chlorhaltiges grünlich gelbes Öl.

Oleum anisi. 2. B. S. 185.

Den festen Theil des Anisöls erhält man im reinen Zustande, wenn man das rohe käufliche Öl, welches mehr als ⅔ dieser Substanz enthält, zwischen Filtrirpapier preßt, bis dieses nicht mehr befleckt wird und dann den Rückstand in Alkohol von 0,85 auflöst. Durch wiederholte Krystallisation wird er rein erhalten. Er ist weiß, in Blättchen krystallisirt, zwar schwächer, aber angenehmer als das rohe Öl riechend, und verflüchtigt sich bei 222 fast ohne Veränderung. Chlor und Brom wirken heftig darauf ein, damit Produkte erzeugend, die durch Substitution aus dem Öl hervorgehen. Ätzalkalien über keine zersetzende Wirkung darauf ein. Starke Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure verwandeln das Öl in eine ihm isomere Substanz. Oxydirende Säuren, wie Chromsäure und namentlich Salpetersäure liefern damit interessante Zersetzungsprodukte, die von Cahours in dem 41. B. S. 64 der Annalen d. Chemie u. Pharmacie beschrieben worden sind.

Oleum florum Arnicae. (2. B. S. 186.)

Dieses Öl soll auch zuweilen eine hellgelbe Farbe besitzen. Das im Handel vorkommende Öl wird vermuthlich theilweise auch aus den Wurzeln bereitet. Die Ausbeute an Öl aus den Blumen ist aber immer sehr gering. Lieblein erhielt aus 100 Pfund der Blüthen nur 1 Drachme und 10 Gran Öl.

Oleum Armoraciae. 2. B. S. 184.

Das Meerrettigöl gehört zu den schwefelhaltigen Ölen. Hubatka (Annal. d. Chem. u. Pharm. 47. S. 153) fand dasselbe zusammengesetzt aus 8 At. Kohlenst. 10 Wasserst. 2 Stickst. 2 Schwefel. — In der Wurzel des Meerrettigs ist das Öl schon fertig gebildet, denn wenn man

Digitized by Google

sie zerschneidet oder zerreibt, entsteht der unverkennbare Geruch davon augenblicklich. Unternimmt man die Destillation in einer kupfernen Blase, so erhält man nur sehr wenig Öl und Blase und Helm sind an der Innenseite vom Schwefel ganz geschwärzt. Man muß daher die Destillation aus einer Retorte mit Zufügung des Woulf'schen Apparats und bei guter Abkühlung vornehmen. Die Wurzel wird in kleine Stücke geschnitten und mit ⅔ ihres Gewichts Wasser in die Retorte gegeben. Am Boden der Vorlagen findet sich das Öl von hellgelber Farbe. Das überdestillirte Wasser der ersten Destillation wird statt reinem Wasser bei den folgenden Destillationen genommen. 100 Pfund geben etwa 5—7 Drachmen Öl. Durch nochmaliges Destilliren mit 4 Th. Wasser und Stellen auf Chlorcalcium erhält man es ganz rein. In diesem Zustande ist es ganz wasserklar, höchstens schwach gelb gefärbt, mit der Zeit dunkler werdend. Spec. Gew. = 1,01. Im Geruch ist es vom Senföl nicht zu unterscheiden. Der frische Meerrettig hat ausser dem Geruch nach diesem Öl noch einen Rübengeruch; ist das Öl daraus abdestillirt, so bleibt jener Rübengeruch unverändert an die Wurzel gebunden zurück. Ein Tropfen Öl auf die Haut gebracht, verursacht heftiges Brennen und zieht Blasen, wie Senföl. In Alkohol und Äther ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Von Chlorgas wird es unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel in eine dicke, dunkelgelbgefärbte Masse verwandelt. Concentrirte Salpetersäure, heftig einwirkend, verwandelt es in ein schwefelgelbes Harz. Bei langsamer Einwirkung von Salpetersäure wird das Öl ganz zerstört, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Mit Ammoniak gibt das Meerrettigöl eine krystallisirte Verbindung. Bei der Digestion mit frisch gefälltem Bleioxyd und Verdampfen zur Trockne erhält man Schwefelblei, und einen dem Sinapolin ähnlichen Körper. Der Geruch des Meerrettigöls, sein specifisches Gewicht, so wie seine Reaktionen, sind so identisch mit Senföl, daß die Analyse nur diese Identität noch bestätigen konnte.

Oleum Asae foetid. Ein Pfund Asafötida gibt bei Destillation mit Wasser etwa ¼ Unze ätherisches Öl, von gelblicher Farbe, mildem, später scharfem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,942, welches an der Luft harzig wird. Es enthält Schwefel in seiner Mischung und ist wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Öle, von denen einige wahrscheinlich blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen. Das Öl fällt Silber-, Blei- und Queckſilberoxydsalze schwarz, erwärmt sich mit Queckſilberoxyd und verwandelt dieses in eine grünlichgelbe Masse. Es löst Jod ruhig auf, wird von Vitriolöl geröthet und verkohlt, von Salpetersäure heftig verharzt, in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure und Oxalsäure vorhanden. Mit Ammoniak verbindet es sich nicht, auch wässerige sowohl als alkoholische Kalilauge wirken nur wenig ein, beim Erwärmen mit Kalium bildet sich aber Schwefelkalium unter Absatz von Kohle.

Oleum Artemis. vulg. Beifußöl. Ein grünlichgelbes, butterartiges Öl, von brennendem, hintennach kühlenden Geschmack, löslich in

Digitized by Google

Alkohol und Äther, unlöslich in Alkalien. Salpetersäure verwandelt es in ein braunes Harz.

Oleum-Bergamottae. 2. B. S. 187. Das Bergamottöl reagirt von einem Gehalt an Essigsäure sauer. Durch Schütteln mit Wasser oder einem Alkali läßt sich die Essigsäure ausziehen. Es scheint ein Gemisch von mehreren Ölen zu seyn. Dasjenige, welches bei der Destillation mit Wasser zuerst übergeht, enthält nur 2¼ PC. Sauerstoff. Letzterer ist aber in allen enthalten. Das Bergamottöl verbindet sich mit salzsaurem Gas, wird braun und am Ende rauchend. Durch Umdestillirung mit reinem Wasser wird die Verbindung farblos erhalten. Sie riecht wie flüssiges salzsaures Terpentinöl. Wird das Bergamottöl mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt, von dem sauren Magma abgegossen und destillirt, so hat das übergehende Öl den Geruch nach Terpentinöl und dieselbe Zusammensetzung wie dieses. Die saure Masse unter dem Öl enthält eine Bergamott-Phosphorsäure, ähnlich einer Äthersäure, die mit Kalkerde ein lösliches Salz gibt. Den weißen Absatz, welcher sich in den Flaschen ansammelt, in welchen das Öl versandt wird, und welcher schon von Kalbrunner untersucht wurde (s. 2. B. S. 187) hat neuerdings Ohme und Mulder wieder einer Untersuchung unterworfen. Er wurde vom Öl mit Äther befreit, darauf in kochendem Alkohol gelöst und aus diesem krystallisirt erhalten. Der Alkohol ließ essigsaures Bleioxyd zurück, welches sich durch die Aufbewahrung und Transportirung des essigsäurehaltigen Öls in den bleiernen Gefäßen gebildet hatte. Das Öl enthielt kein Blei aufgelöst. Dieses Stearopten hat Ohme Bergapten genannt.

Oleum basilici. Durch Destillation mit Wasser aus Ocimum basilicum erhalten. Es setzt beim Aufbewahren Stearopten in Krystallen ab, welche sich in kochendem Wasser leicht auflösen. Sie werden auch von Alkohol, Äther, Salpetersäure und Essigsäure aufgelöst. Ihre Zusammensetzung ist mit dem Terpentinölhydrat übereinstimmend.

Oleum Calami. 2. B. S. 192. Das Kalmusöl besteht nach Schnedermann (s. Annal. d. Chem. und Pharm. 41. S. 374) aus zweierlei Ölen, die jedoch nicht scharf zu trennen sind. Bei wiederholten fraktionirten Destillationen mit Wasser geht zuerst ein farbloses Öl über, welches nur 1¼ PC. Sauerstoff enthält und ohne Zweifel in reinem Zustande ein sauerstofffreies Öl von der Zusammensetzung C_5H_8 ist. Die ganz zuletzt übergehende Portion des Kalmusöls riecht noch, wie das rohe Öl und siedet bei 195°. Ein großer Theil des Öls bleibt zurück und läßt sich mit Wasser nicht verflüchtigen, es siedet erst bei 260°, und ist offenbar ein Gemenge von Öl mit einem aus demselben entstandenen Harz. Bei der Destillation für sich geht das Öl, jedoch bedeutend verändert, über und das Harz bleibt als eine zähe Masse zurück.

Oleum carvi. 2. B. S. 192.

Das gewöhnliche Kümmelöl ist ein Gemenge von einem Sauerstofffreien Öl (Carven) und einem Sauerstoffhaltigen. Durch Destillation lassen

Digitized by Google

sich beide Öle nicht trennen, weil das Sauerstoffhaltige Öl dabei eine Zersetzung erfährt, und das Sauerstofffreie Öl, obgleich sein Siedpunkt niedriger liegt, als der des Sauerstoffhaltigen Öls, doch stets noch kleine Quantitäten des letztern enthält. Frischbereitet ist das Kümmelöl farblos, nach und nach aber eine gelbe Farbe annehmend. Es röthet Lakmus, löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Äther. Das Kümmelöl löst Schwefel und Phosphor in der Wärme in bedeutender Menge auf; beim Erkalten werden diese Körper größtentheils wieder ausgeschieden. Wird Schwefel und Phosphor zusammen in Kümmelöl gelöst, so tritt schon bei mäßiger Wärme eine lebhafte Zersetzung ein. Es scheint sich selbst entzündliches Phosphorwasserstoff zu bilden, während zugleich ein höchst unangenehm riechendes Öl entsteht. Wird das Kümmelöl mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich Essigsäure und eine neue, noch nicht bestimmte Säure.

Wenn man Kümmelöl so oft mit Phosphorsäurehydrat destillirt bis der Kümmelgeruch verschwunden ist, so besteht zuletzt das Destillat aus dem Sauerstofffreien Öl des Kümmels (Carven), während in dem Kolben sich über der Phosphorsäure ein anderes Öl (Carvacrol) abscheidet. Das Carven wird auch erhalten, wenn man Kümmelöl mit gepulvertem Ätzkali mengt und das braun gefärbte Gemenge destillirt. Das Übergegangene wird so oft zurückgegossen, bis die Masse in der Retorte überzusteigen droht, und hierauf das Destillat über Ätzkali rectifizirt, bis letzteres nicht mehr gefärbt wird. — Das Carven besitzt einen schwachen, aber angenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch und Geschmack. Es siedet bei 173°. Bei Zutritt der Luft entzündet, brennt es mit hell leuchtender, russender Flamme. An der Luft verharzt es sich. Salpetersäure, sehr heftig auf das Carven einwirkend, verwandelt dasselbe in einen harzartigen Körper. Auch Chlor und Schwefelsäure wirken zersetzend auf dasselbe ein.

Das Carvacrol, welches nach Schweitzer nicht im Kümmelöl existirt, sondern wahrscheinlich durch Wasserentziehung aus dem Sauerstoffhaltigen Öl des Kümmelöls gebildet wird, erhält man, wenn man Kümmelöl mit Phosphorsäurehydrat in einem Kolben mit langem Halse einer Destillation unterwirft, wo es, wegen seines hohen Siedpunktes stets wieder in den Kolben zurückfließt, während das Carven entweicht. Es wird von der Phosphorsäure getrennt und in einer Retorte destillirt; die ersten und letzten Theile, welche übergehen, werden entfernt. Das Carvacrol ist dickflüssig, wie Baumöl, farblos, schwerer als Wasser und löslich in Wasser, Alkohol, Äther und besonders in Kalilauge. Es kocht bei 232, dabei stark reitzende Dämpfe entwickelnd. Von Salpetersäure wird es verharzt. — Bei der Einwirkung des Kalihydrats und des Kaliums auf Kümmelöl entstehen auch harzartige Substanzen, da aber das Kümmelöl durch Einwirkung von Phosphorsäure nur in Carven und Carvacrol zerfällt, so ist anzunehmen, daß jene Harze nur Zersetzungsprodukte des Carvacrols sind. Man kann das

Digitized by Google

Carvacrol als ein Hydrat betrachten, das nach der Formel: $C_{26}H_{34}O + H_2O$ zusammengesetzt ist.

Oleum cascarillae. 2. B. S. 195. Nach **Volkel** ist das Cascarillöl aus einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Öl gemischt, die aber durch Destillation nur unvollkommen geschieden werden können. Das Cascarillöl ist von gelber, auch wohl grüner und blauer Farbe; spec. Gew. 0,938. Es fängt bei + 180 an zu kochen, aber der Kochpunkt steigt unaufhörlich. Das zuerst übergehende ist nach der Rektifikation mit Wasser farblos, leichtflüssig, von + 173° Kochpunkt und 0,862 sp. Gew., riecht anders als das rohe Öl. Die darauf folgenden Portionen werden allmählich dicker und weniger leichtflüssig und riechen weniger gut, als das rohe Öl.

Oleum Chamomillae roman. 2. B. S. 198.

Das römisch-Kamillenöl enthält ein sauerstoffhaltiges Öl und ein sauerstofffreies. Ersteres wird durch Kali in eine Säure verwandelt, welche der Baldriansäure analog ist. Das Öl der römischen Kamille und des Baldrians enthalten also einen Stoff gemeinschaftlich, der Kohlenwasserstoff (das sauerstofffreie Öl) darin ist aber verschieden.

Oleum cinae. 2. B. S. 198. Enthält zweierlei Öle, die sich nicht trennen lassen. Wird das Öl mit Ätzkali destillirt, so bekommt es einen dem Pfeffermünzöl sehr ähnlichen Geruch. Unter dem Namen Wurmsaamenöl ist vor einigen Jahren ein anderes im Handel erschienen, welches aus Nordamerika kommt. Es ist nach **Buchner** ein blaßgelbes Öl, leichter als Wasser, vom Geruch des Mexikanischen Traubenkrauts.

Oleum Chenopod. ambr. Aus Chenopodium ambrosioides erhalten. Gelblich, sehr dünnflüssig, eigenthümlich riechend, von aromatischem, bitterlichem Geschmack, auf der Zunge brennend, nicht unangenehm. Es ist leichter als Wasser und darin unlöslich; es ist aber leicht löslich in Alkohol und Äther. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes, aromatisch riechendes, Schwefelsäure in ein rothes Harz. In Kalilauge ist es unlöslich, mit Ammoniak aber bildet es ein beständiges Liniment.

Oleum cinnamomi. 2. B. S. 198. Formel: $C_{20}H_{22}O_2$.

Das Oleum cinnam. ceylanici hat mit dem Ol. cassiae cinnam. dieselbe Zusammensetzung. Das Zimmtöl hat aber nur dann die angegebene Zusammensetznug, wenn es in einem Apparat, welcher keine atmosphärische Luft enthält, und mit luftfreiem Kochsalzwasser destillirt worden ist, denn kommt während der Destillation Luft hinzu, so wird das Öl gelblich und geht theilweise in ein Öl über, welches nicht mehr die Zusammensetzung des reinen Öls hat. Wird das Zimmtöl längere Zeit der Luft ausgesetzt, so zerfällt es unter Absorption von Sauerstoff in Zimmtsäure und 2 Harze. Wird bei gewöhnlicher Temperatur frischbereitetes Zimmtöl (oder Cassienöl) in Salpetersäure getropft, so bildet sich nach einigen Augenblicken eine krystallinische Masse (*salpetersaures Cymmol*), die, von einem Punkt ausgehend, sich durch das ganze Öl verbreitet und auf der Oberfläche schwimmt. Gleichzeitig entsteht noch ein rother ölartiger Körper. Salpe-

Digitized by Google

trige Salpetersäure bildet, mit Cassienöl zusammengebracht, unter Gasentwicklung eine weiße krystallinische Masse, wahrscheinlich dieselbe, welche auch mit Salpetersäure entsteht. Bei Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes Harz nieder, und auf der Flüssigkeit schwimmt Bittermandelöl. Siedende Salpetersäure verwandelt, wie im 2. B. S. 199 angegeben ist, das Zimmtöl in Benzoesäure. Bei der ersten Einwirkung erzeugt sich jedoch Bittermandelöl, dann erst Benzoesäure und zuletzt Nitrobenzinsäure. Wird reines Zimmtöl mit trocknem salzsaurem Gas in der Kälte zusammengebracht, so entsteht Wasser, ein flüchtiges Öl und 2 Harze, welche mit der Salzsäure verbunden bleiben. Vitriolöl zersetzt das Zimmtöl gleichfalls in 2 Harze, von denen das eine in Alkohol löslich, das andere darin unlöslich ist. Das unlösliche ist nach der Formel C30 H30 O, das lösliche nach der Formel C15 H15 O oder vielleicht richtiger C30 H30 O2 zusammengesetzt, indem dann diese beiden Harze verschiedene Oxydationsgrade von demselben Radikal sind. Auf diese Weise werden 3 At. Zimmtöl durch die Schwefelsäure in 1 At. von jedem Harz und in 3 At. Wasser verwandelt. Die wässerige Lösung des Zimmtöls gibt mit Jod und Jodkalium glänzende rothbraune Krystelle von starkem Metallglanz, sie lösen sich in Äther und Alkohol ohne Veränderung, werden aber durch Wasser zersetzt. Es ist bei Betrachtung des Zimmtöls (2. B. S. 199) bemerkt worden, daß sich dasselbe mit Alkalien verbindet; Säuren scheiden aus diesen Verbindungen das Öl unverändert aus. Unterwirft man die Auflösung des Öls in Kalilauge der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes Öl über, was nach Zimmt und bittern Mandeln riecht, im Rückstand bleibt benzoesaures Kali und eine schwarze Materie. Das Zimmtöl entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Wasserstoffgas. Frisch bereitetes Zimmtöl verdickt sich mit Ammoniakgas. Wird die Masse in einem warmen Gemenge von Alkohol und Äther gelöst, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle ab.

Das Zimmtöl verändert sich allmählich in halb verschlossenen Gefäßen auf Kosten der Luft und geht, wie schon oben bemerkt wurde, in ein Öl über, das eine andere Zusammensetzung als das Zimmtöl besitzt. Die Quantität des eigentlichen Zimmtöls vermindert sich nach und nach und zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo nichts mehr davon übrig ist. Destillirt man ein solches verändertes Zimmtöl mit Kochsalzwasser, so geht nur dieses über mit Zurücklassung eines braunen Harzes.

Dieses Öl (Cymmol) hat die Formel C18 H16 O2 und ist in Betreff seiner physikalischen Eigenschaften dem primitiven Zimmtöl sehr ähnlich, aber es unterscheidet sich davon durch seine chemischen Eigenschaften. Es wird durch Einwirkung der Luft nicht gelb, und es verwandelt sich sehr bald in Zimmtsäure, wenn seine Oberfläche dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird; ein paar Tropfen davon auf ein Glas getropft, sind nach 24 Stunden in Krystalle von dieser Säure verwandelt, die ohne Rückstand von kochendem Wasser aufgelöst werden. Frisches Zimmtöl gibt dagegen erst nach mehreren Tagen bei ähnlicher Behandlung Merkmale von Krystallen und diese

Digitized by Google

werden dann von einem dunkelgelben, mit Harz gesättigten Öl umgeben. Von dem Zimmtöl unterscheidet sich das veränderte Öl auch dadurch, daß es sich in der Kälte mit Salpetersäure ganz zu einer farblosen, krystallisirten Substanz verbindet, ohne ein anderes Produkt zu geben.

Das Harz, welches bei der Destillation des an der Luft veränderten Zimmtöls im Destillirgefäß zurückbleibt, ist ein Gemisch von zwei verschiedenen Harzen. Das in Alkohol leicht lösliche Harz nennt Mulder Alphaharz, das darin unlösliche oder schwerlösliche Betaharz. — Es ist bei der Zersetzung des Zimmtöls mit Salpetersäure angegeben worden, daß neben jener krystallisirten Substanz, welche Dumas salpetersaures Cymmol (salpetersaures Zimmtöl) nennt, noch ein rother Körper entsteht. Dieser zieht sich beim Auspressen der salpetersauren Verbindung in's Papier ein und wird erhalten, wenn man das Papier mit Äther auszieht. Wasser und Alkalien zersetzen diesen Stoff augenblicklich. Behandelt man das mit dieser Substanz getränkte Papier mit Wasser, sättigt die farblose Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrum und destillirt, so geht ein Öl über, das den Geruch nach Bittermandelöl besitzt, aber C H2 mehr enthält. Dieses Öl scheint nicht aus der rothen Substanz abzustammen, sondern aus salpetersaurem Cymmol, welches sich ebenfalls zum Theil in's Papier einzieht und durch kohlensaures Natrum zersetzt wird.

Das Verhalten des Zimmtöls gegen verschiedene Agentien und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Produkte veranlaßte Dumas und Peligot, in dem Zimmtöl ein Radikal anzunehmen, auf ähnliche Weise, wie dies in Bezug auf das Bittermandelöl geschehen ist. Dumas bezeichnet dieses Radikal mit C18 H14 O2 und nannte es Cinnamyl und das ceylonische Zimmtöl mit C18 H16 O2 (Mulder fand nach spätern Untersuchungen, daß die Zusammensetzung des Zimmtöls aus dem Ceylon-Zimmt, des javanischen Zimmtöls, des chinesischen, des Cassiablüthen- und Cassiarinden-Öls durch die Formel C20 H22 O2 = 1 Äq. ausgedrückt werden muß). Das Zimmtöl ist dann Cinnamylwasserstoff C18 H14 O2 + H2 (nach Dumas) und die wasserfreie Zimmtsäure die Sauerstoffverbindung des Cinnamyls C18 H14 O3 (s. S. 36.)

Oleum Cochleariae. 2. B. S. 201. Dieses Öl gehört zu den schwefelhaltigen flüchtigen Ölen. Nach Simon verhält es sich in allen seinen Reaktionen dem Senföl gleich. Aber das Öl hat die Verschiedenheit, daß sein Kochpunkt + 139° ist, während das Senföl + 143° Kochpunkt hat. Trockne Cochlearia gibt kein Öl, wird sie aber mit dem Mehl von weißem Senf vermischt, so erhält man Öl. Das beim Trocknen des Löffelkrauts zerstörte Myrosin (s. Ol. sinap.) wird durch das Myrosin des Senfs ersetzt. Herberger hat eine Art Stearopten untersucht, das sich aus Spiritus cochleariae abgesetzt hatte. Es bildete prismatische, zugespitzte Nadeln, war geruchlos und schmeckte wärmend. Erhitzt verflüchtigte es sich mit einem reizenden Meerrettiggeruch, und Silber wurde in den Dämpfen geschwärzt.

Oleum Cubebae. 2. B. S. 203. Formel: C15 H24. Das Cube-

Digitized by Google

benöl ist etwas klebrig, von 0,929 spec. Gewicht; Siedpunkt bei 250—260°; derselbe steigt jedoch nach und nach höher; das Öl färbt sich und kann für sich nicht destillirt werden. Mit Salzsäure verbindet es sich zu einer festen Verbindung, die krystallirt, in Wasser leicht löslich ist und bei 131° schmilzt.

Oleum Cumini. Cuminöl. Römisch Kümmelöl. 2. B. S. 203.

Dieses Öl ist, sowie es im Handel vorkommt, ein Gemisch von 2 Ölen, von denen das eine sauerstofffrei ist und das andere Sauerstoff enthält. Gewöhnlich besitzt es eine gelbe Farbe, herrührend von der Gegenwart eines Harzes, das sich durch Einwirkung des Sauerstoffs auf den einen Bestandtheil des Öls erzeugt. Die Einwirkung der Luft bedingt ferner in dem Öl die Bildung einer eigenthümlichen Säure, die sogleich hervorgebracht wird, wenn man Kümmelöl tropfenweise auf geschmolzenes Kalihydrat bringt; es entwickelt sich in diesem Fall Wasserstoffgas unter Bildung von cuminsaurem Kali. — Das sauerstofffreie Öl wird isolirt erhalten, wenn man römisch Kümmelöl der Destillation unterwirft und die zuerst übergegangenen Portionen über schmelzendes Kali rektifizirt, wodurch das beigemischte sauerstoffhaltige Öl in Säure verwandelt wird, während das sauerstofffreie Öl überdestillirt. Letzteres, welches mit dem Namen Cymen bezeichnet worden ist, ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm zitronenartig riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 165° und läßt sich unverändert destilliren. Es ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen. Sein spez. Gewicht beträgt bei 14° 0,860. Mit Salpetersäure erhitzt, geht es nach und nach in eine eigenthümliche Säure über, die beim Erkalten sich als käsige Masse ausscheidet. Diese Säure ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Äther und wird in der Hitze theilweise zersetzt, während ein anderer Theil sublimirt. Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Vitriolöl wird das Cymen in ein Öl verwandelt, welches durch reines Kali nicht verändert wird.

Das sauerstoffhaltige Öl des Kümmelöls, des Cuminol, welches sich in seinen chemischen Verhältnissen ganz dem Bittermandelöl anschließt, wird erhalten, wenn man römisch Kümmelöl in einem Ölbade bei 200 destillirt. Das Cymen geht mit einem Theil Cuminol über. Der Rückstand in der Retorte enthält nur Cuminol, welches rasch in einem Strom Kohlensäuregas destillirt und in einer verschließbaren Flasche aufgefangen wird. Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von starkem, bleibendem Geruch nach römisch Kümmelöl und scharfem, brennendem Geschmack. Sein Siedpunkt liegt bei 220. Bei Abschluß der Luft läßt es sich unverändert destilliren, hält man es längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden, so verharzt es sich theilweise, indem es gleichzeitig sauer wird. Es absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft und wird namentlich bei Gegenwart von Wasser sauer. Die Umwandlung des Cuminols in eine eigenthümliche Säure, Cuminsäure, geht noch rascher vor sich, wenn gleichzeitig eine Base vorhanden ist, mit der sich die Säure verbinden kann. Das Cuminol wird ferner durch ein Gemenge von saurem chromsaurem

Digitized by Google

Kali und Vitriolöl, durch feuchtes Chlor und durch Salpetersäure in Cuminsäure verwandelt. Die Cuminsäure erhält man, wenn man auf in einer Retorte schmelzendes Kali tropfenweise römisch Kümmelöl fallen läßt. Es wird sogleich fest, jeder Tropfen wird, bei Berührung mit dem Kali, roth und bald hernach weiß. Nachdem alles Öl zersetzt ist, löst man die Masse in heißem Wasser und entfernt mit einer Pipette die geringe Menge von Cymen, die auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt nun einen geringen Überschuß von Salpetersäure zu, wodurch alle Cuminsäure in weißen Flocken gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen und durch gelindes Schmelzen vom Wasser befreit. Die Cuminsäure ist eine feste, farblose Substanz, welche in langen prismatischen Nadeln krystallisirt. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser löst sich nur eine geringe Menge auf, die beim Erkalten wieder herausfällt; sie ist leichter löslich in angesäuertem Wasser. Unterwirft man die Cuminsäure mit einem Überschuß von Ätzbaryt der trocknen Destillation, so zerfällt man sie in Kohlensäure und Cumen. Das Cumen ist farblos und siedet bei 144°.

Oleum Dracunculi. Esdragonöl aus Artemisia Dracunculus. Formel: $C_{32}H_{42}O_3$. Die Esdragonblätter werden mit Wasser einer Destillation unterworfen, und das erhaltene Öl nach der Entwässerung über Chlorcalcium nochmals destillirt. Fängt man die um 206° überdestillirte Portion besonders auf und rectifizirt sie einigemal, so erhält man ein Öl von constantem Siedpunkt. Das Esdragonöl ist farblos, sehr flüssig, von aromatischen Geruch und Geschmack. Spec. Gew. 0,945; löst sich in Äther in allen Verhältnissen, und in einem gleichen Volumen warmem Alkohol auf. Verändert sich nicht an der Luft. Brennt mit rother russiger Flamme. Wird es mit Salpetersäure erhitzt, so findet eine heftige Einwirkung statt, und es bilden sich neben einer harzigen Substanz 3 Säuren. Nordhäuser Vitriolöl verbindet sich mit dem Öl zu einer harzigen Substanz. Chlor und Brom zersetzen das Öl gleichfalls unter Bildung von Chlor- und Bromdragonyl. Kalilauge hat keine zersetzende Wirkung auf das Öl. Nach **Gerhardt** ist es sehr wahrscheinlich, daß das Esdragonöl die gleiche Zusammensetzung habe, wie das feste Anisöl, und daß sämmtliche Verbindungen, welche aus dem Esdragonöl hervorgehen, identisch sind mit denen, welche von dem festen Anisöl erhalten werden.

Dahlienöl. Aus den Wurzeln von Dahlia pinnata. Es ist leichter als Wasser, von starkem Geruch, süßlichem etwas scharfem Geschmack, sich an der Luft in ein braunrothes, in Alkohol unlösliches Harz verwandelnd. Mit Wasser aufbewahrt sinkt es darin allmählich zu Boden, indem es dicklich und krystallinisch wird. Die Krystalle sollen Benzoesäure seyn. Das davon abgegossene Öl krystallisirt nicht mehr.

Oleum Elemi aus **Elemiharz** durch Destillation mit Wasser erhalten. Zur Entfernung des anhängenden Wassers wird es einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gestellt. Das Öl ist durchsichtig, farblos, von angenehmen Geruch nach Elemiharz und scharfem Geschmack; siedet bei 166°.

Digitized by Google

Leicht in Äther und absolutem Alkohol löslich. Mit Jod erhitzt es sich stark, wobei ein Theil Jod dampfförmig entweicht. Salpetersäure verwandelt es in Harz, welche Veränderung es auch durch Ätzkali erfährt.

Oleum foeniculi. 2. B. S. 203. Nach Cahours (Annal. d. Chem. u. Pharm. 35. S. 313) besteht das Elaeopten aus dem flüchtigen Fenchelöl aus 2 Ölen, einem sauerstoffhaltigem und einem andern von der Zusammensetzung des Terpentinöls. Es verbindet sich mit dem Stickoxydgas zu einem krystallisirenden Körper.

Oleum formicar. Ameisenöl, künstliches. Formel: $C_5H_4O_2$.

Döbereiner beobachtete bei der Darstellung der Ameisensäure mittelst Schwefelsäure, Braunstein und Zucker, daß die überdestillirende Flüssigkeit eine geringe Menge einer ölartigen Substanz enthalte, welcher er den Namen künstliches Ameisenöl ertheilte. Stenhouse zeigte später, daß diese Substanz immer gebildet wird, wenn Schwefelsäure auf vegetabilische Stoffe einwirkt, und daß sie mit Leichtigkeit aus Getraide, Sägmehl, Spreu u. s. w. erhalten werden kann. Folgendes Verfahren liefert diese Substanz am besten: Ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Waizenmehl und Schwefelsäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, wird in einer großen kupfernen Blase destillirt. Hat die Mischung eine Zeitlang gekocht, so wird das Destillat zurückgegossen, noch eben so viel Wasser, als zuerst, hinzugefügt und von neuem die Destillation fast bis zur Trockne fortgesetzt. Das erhaltene saure Destillat wird mit Kali gesättigt und nochmals so lange destillirt, bis ungefähr ½ übergegangen ist. Hierauf wird das Dastillat mit einer hinreichenden Menge Chlorcalcium destillirt. Dieses Verfahren kann nochmals wiederholt werden. Zuletzt geht das Öl, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist, über und sammelt sich auf dem Boden der Vorlage an (12 Pf. Mehl geben ungefähr 2 Loth Öl). Dieses Öl ist durchsichtig, frisch bereitet fast farblos, nur wenig grünlichgelb gefärbt; einige Zeit aufbewahrt wird es braunroth von der Bildung einer harzartigen Materie. Es riecht sehr durchdringend, aromatisch, fast wie Cassienöl, entzündet sich leicht und brennt mit leuchtender, gelber, stark rußender Flamme; sein spez. Gewicht ist 1,1006 und sein Siedpunkt 108°. Es ist leicht löslich in Wasser und noch leichter löslich in Alkohol und Äther. Es löst Jod in großer Menge auf, ohne daß, selbst in der Hitze, eine heftige Einwirkung erfolgte. Von Salzsäure wird es geröthet, von Salpetersäure und Schwefelsäure geschwärzt. Mit Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich in ein braunes Harz. Die Zusammensetzung dieser ölartigen Verbindung ist insofern sehr verschieden von der anderer ätherischer Öle, als sie Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthält, während die letztern im Allgemeinen einen großen Überschuß von Wasserstoff enthalten.

Oleum galangae. Aus der Galgantwurzel durch Destillation mit Wasser erhalten. Das Öl ist gelblichweiß, dem Cajeputöl ähnlich riechend und aromatisch campherartig schmeckend. Es ist leichter als Wasser, nicht

Digitized by Google

sehr flüchtig, verdickt sich an der Luft, dabei den Geruch verlierend. In Alkohol und Äther leicht, in alkalischen Laugen nur unvollkommen löslich.

Oel der Gaultheria procumbeus. Dieses im Parfümeriehandel als Oil of Wintergreen vorkommende ätherische Öl ist, wie Cahours gezeigt hat, salicylsaures Methyloxyd und der erste constatirte Fall einer in der Natur fertig gebildeten Holzätherverbindung. Obgleich nun das Öl die Zusammensetzung eines neutralen Äthers hat, so verhält es sich doch wie eine Säure, indem es mit Kali krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen eingeht, aus denen Säuren das Öl wieder abscheiden. — Das Öl besitzt eine röthliche Farbe, wird durch Rektifikation farblos, hat ein spez. Gewicht = 1,173 und kocht bei 224°. Sein Geruch ist angenehm und sein Geschmack aromatisch. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich. Mit concentrirter Kalilauge behandelt und destillirt, gibt es, wie der künstlich dargestellte salicyligsaure Holzäther, ein flüchtiges, brennbares Destillat und einen Rückstand, aus welchen Mineralsäuren Salicylsäure fällen. Beide erhitzen sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure beträchtlich und entwickeln viel salpetrige Säure. Das Resultat ist eine in gelblichweißen Nadeln krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung des indigsauren Methyloxyds.

Oleum hyssopi. 2. B. S. 204. Dieses Öl muß, da sein Siedpunkt von 160 bis auf 180° steigt, verschiedene Öle enthalten. Durch schmelzendes Kali erfolgt keine Trennung desselben in sauerstoffhaltiges Öl und in Kohlenwasserstoff.

Oel des Hopfens. Durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens (Humulus lupulus) oder des Lupulins mit Wasser. Es ist ein dünnflüssiges, wenig gefärbtes, betäubend nach Hopfen riechendes, scharf schmeckendes, sehr flüchtiges Öl. Spez. Gewicht 0,910. Es ist ziemlich löslich in Wasser, schwärzt metallisches Silber, und beträgt ohngefähr $\frac{1}{10}$ Proc. der Hopfenzapfen.

Oleum juniperi. 2. B. S. 204. Mit der Salzsäure gibt das Wachholderöl nur eine flüssige Verbindung, welche selbst bei — 12 noch keinen festen Campher absetzt. Das brenzliche Wachholderholzöl, Kaddigöl, Kadeöl wird durch trockne Destillation des harzigen Wachholderbeerholzes und anderer Juniperusarten erhalten. — Ein dunkelbraunes, etwas dickflüssiges Öl von wachholderähnlichem und zugleich brenzlichem Geruch; ist ein Gemisch von ätherischem und brenzlichem Öl.

Oleum menth. pip. 2. B. S. 209. Das Pfeffermünzöl setzt beim Erkalten oder nach der Destillation über kohlensaures Kali zum Theil nur schwierig oder gar nicht Stearopten ab. Nach Giese soll diese Ausscheidung nur bei dem Öl stattfinden, welches aus Kraut erhalten wird, das man in der Blüthezeit gesammelt und getrocknet hat. Aus dem amerikanischen Öl erhält man immer Stearopten; dasjenige, welches sich aus rektifizirtem amerikanischem Öl absetzt, krystallisirt in farblosen Prismen, welche den Geruch und Geschmack des farblosen Öls haben. In Wasser ist es

Digitized by Google

wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwieriger löslich in Terpentinöl; durch Wasser wird es aus diesen Auflösungen pulverförmig gefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 34, der Siedpunkt bei 213°. Bei längerem Sieden wird es zersetzt und braun gefärbt. Brom wirkt heftig darauf ein, es entwickelt sich Bromwasserstoffgas und eine schön roth gefärbte Verbindung wird gebildet. Die Einwirkung von Jod ist nur gering. Mit Chlor im Dunkeln behandelt, liefert das Pfeffermünzstearopten einen intensiv gelb gefärbten Körper, den Schwefelsäure roth färbt und welcher mit rußender Flamme brennt. Im Sonnenlicht erzeugt es damit einen gelblich grauen, klebrigen Körper, der sich erst nach längerer Zeit mit Schwefelsäure färbt. Mit Vitriolöl bildet das Pfeffermünzstearopten eine halbflüssige, schön blutrothe Masse, aus welcher sich beim Sättigen der Säure mit Alkali das Öl wieder vollkommen ausscheidet. In mäßiger Wärme scheidet sich die halbflüssige Masse in eine leichtere, sehr durchsichtige und in eine dichtere, stark rothgefärbte Flüssigkeit, welche letztere nur Schwefelsäure enthält, nebst etwas weniges von ölartigem Körper. — Durch mehrmalige Behandlung des Pfeffermünzstearopten mit wasserfreier Phosphorsäure und Destillation erhält man eine Flüssigkeit, die mit dem Namen $Menthen = C_{20}H_{36}$ bezeichnet worden ist. Dasselbe bildet eine klare, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Terpentinöl, Äther, Alkohol und Holzgeist, brennt mit rußender Flamme, siedet bei 165° und hat ein spez. Gewicht von 0,851. Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, Salzsäure färbt sich damit gelb, beim Kochen roth, was aber wohl nur von anhängendem Öl herrührt. Brom und Jod färben sich damit schön roth. Das Stearopten des Pfeffermünzöls ist ein Hydrat dieses Körpers und nach der Formel $C_{20}H_{36} + 2H_2O_2$ zusammengesetzt. Das Menthen wird beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in eine rothgelbe ölartige Materie verwandelt, die, anfangs auf der Säure schwimmend, sich zuletzt damit vereinigt. Löst man die erhaltene Flüssigkeit zuerst in Wasser und behandelt die wässerige Lösung wiederholt mit Alkohol, um alle Salpetersäure zu entfernen, so erhält man als ein neues Produkt eine gelbe, ölartige, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung von sauren Eigenschaften, die ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden kann. Durch Einwirkung von Chlor auf Menthen wird eine syrupartige gelbe Flüssigkeit erzeugt, die sich mit Vitriolöl intensiv roth färbt.

Oleum menthae virid. hat ein spez. Gewicht = 0,914 und wenn es durch Destillation von Stearopten soviel als möglich befreit ist = 0,876. Es siedet dann bei 166°. Es ist nach der Formel $C_{35}H_{56}O$ zusammengesetzt.

Oleum petroselini, 2. B. S. 212. Aus zwei, durch Schütteln mit Wasser trennbaren Ölen bestehend. Der flüssige Theil schwimmt auf dem Wasser, der krystallinische sinkt zu Boden. Aus dem mit Öl gesättigtem Petersilienwasser krystallisirt nach längerem Stehen der Petersiliencampher in langen Prismen heraus. Er riecht wie das flüssige Öl, ist schwerer als

Digitized by Google

Wasser, schmilzt bei 30° und bleibt dann bei Ausschluß von Wasser selbst unter dem Gefrierpunkt flüssig. Nach Löwig und Weidmann wurde aus dem Öl bei der Destillation für sich ein flüssiges Öl von gleicher Zusammensetzung wie das Terpentinöl erhalten, welches sich mit Salzsäure verbindet. In der Retorte bleibt ein harzartiger Körper zurück, aus dessen Auflösung in Alkohol sich auf Zusatz von Wasser ein aufschwimmendes Öl ausscheidet und Harz zu Boden fällt.

Öl und Camphor aus Pichurimbohnen durch Destillation mit Wasser erhalten. Setzt man dem Wasser Schwefelsäure zu, so geht nur das Öl über. Dieses ist leichter als Wasser, goldgelb, dem Lorbeer- und Sassafrasöl ähnlich riechend und leicht löslich in Alkohol. Das Camphor haltende Öl ist schmutzigweiß, riecht schwächer, schmeckt scharf und bitter, gesteht schon bei mittlerer Temperatur und bräunt sich an der Luft. Der daraus geschiedene feste Antheil des Öls (der sogenannte Camphor) ist weiß, krystallinisch, glänzend, fast geruchlos, schwach aromatisch schmeckend, flüchtig und löslich in heißem Alkohol und Äther.

Oleum pimpinellae. Das aus Pimpinella saxifraga destillirte Öl ist goldgelb, dünnflüssig, unangenehm petersilienartig riechend, bitter und kratzend schmeckend, leichter als Wasser, sehr flüchtig. Das Öl von Pimpinella magna ist zähe, hellblau, mit der Zeit grün werdend, schmeckt bitter und kratzend, riecht wie die Wurzel. Mit Salpetersäure bildet es ein geruchloses Harz, mit Schwefelsäure ein ähnliches, aber den Geruch des Öls noch besitzendes Harz.

Oleum phellandrii aquatici. Wird nach Frickhinger (B. Repert. XVIII. S. 19) aus den Samen von Phellandrium aquaticum mit Wasser und Ätzkali destillirt. Das Öl ist ammoniakhaltig, das Ammoniak kann aber ausgezogen werden. Es besitzt eine braungelbe Farbe, riecht durchdringend und gewürzhaft, schmeckt brennend; spez. Gewicht 0,852, ist dünnflüssig, verpufft mit Jod und wird verharzt. Besitzt in geringem Grad die narkotische Wirkung des Samens.

Oleum philadelphi coronarii. Wurde von Buchner jun. aus den Blumen von Philadelphus coronarius durch Ausziehen mit Äther erhalten. Nach Abdestilliren des Äthers bleibt ein Gemisch von Öl und butterartigem Fett zurück, aus welchem Alkohol das riechende Öl auszieht. Wenn der abdestillirte Äther, welcher ein wenig Öl enthält, mit der Alkohollösung vermischt wird, so kann der Alkohol durch Chlorcalcium abgeschieden werden, und man erhält eine reine Lösung des Öls, die den Geruch des Öls sehr intensiv besitzt. Beim Verdunsten des Äthers verflüchtigt sich aber das meiste Öl und es bleiben nur wenige goldgelbe Tropfen zurück mit ein wenig Chlorcalcium, welches bald zerfließt und sich von dem Öl absondert. Auf dieselbe Weise erhielt Buchner auch das Öl von Reseda odorata.

Oleum piperis. 2. B. S. 212. Das Pfefferöl hat in Gasform dasselbe spez. Gewicht, wie das Terpentinöl. Mit Salzsäure verbindet es sich unter Färbung zu einer flüssigen Mischung.

Digitized by Google

Oleum rorismarini. 2. B. S. 214. Das Rosmarinöl wird durch Vitriolöl geschwärzt, die Mischung mit Kalkerde gesättigt, gibt ein leicht lösliches Kalksalz. Wird Rosmarinöl mit Vitriolöl destillirt, so geht eine lauchartig aromatisch, dem Mesitylen ähnlich riechende Flüssigkeit über, die mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt und von Kanne Rosmarin genannt worden ist.

Oleum rutae. 2. B. B. S. 215. Das rohe Öl wird durch Destillation über Chlorcalcium entfärbt und besitzt dann ein spez. Gewicht von 0,831. Von Chlor und rauchender Salpetersäure wird es zersetzt. Salzsaures Gas scheint kaum darauf wirken. Schwefelsäure löst es mit schön rothbrauner Farbe auf, durch Zusatz von Wasser wird das Öl wieder unverändert abgeschieden.

Oleum salviae. 2. B. S. 215. Das Salbeiöl ist nach den Untersuchungen von Rochleder (Annal. d. Chem. und Pharm. 43. S. 1—10) ein Gemenge von verschiedenen Ölen, die sämmtlich als Oxyde eines aus C_6H_{10} bestehenden Kohlenwasserstoffs angesehen werden können. Wird 8 Jahr altes, in einem wohlverschossenen Glas aufbewahrtes Öl in einem Ölbad zwischen 130—140° destillirt, und wird das übergehende Öl in mehreren Portionen aufgefangen, so werden mehrere Öle erhalten, welche im Geruch, Flüchtigkeit und Zusammensetzung von einander abweichen.

Oleum sambuci. 2. B. S. 216. 100 Pfund getrocknete flor. sambuc. geben kaum eine halbe Unze Öl. Dasselbe besitzt frisch bereitet eine hellgelbe Farbe und ist dünnflüssig; beide Eigenschaften verliert es in Berührung mit der Luft und nimmt dann die im 2. B. S. 216 angegebene Beschaffenheit an. Es scheint dasjenige Öl zu seyn, welches das reichhaltigste Aroma besitzt; ein einziger Tropfen ist hinreichend, ein ganzes Zimmer mit einem lange andauernden Geruch nach Hollunderblüthen zu erfüllen. Äther entzieht einem sehr concentrirten Hollerwasser den größten Theil seines Öls, das durch Verdunsten des Öls gewonnen werden kann. Wird Chlorgas in ein mit ätherischem Öl übersättigtes Hollunderwasser geleitet, so nimmt dasselbe einen Rettiggeruch an und hinterläßt bei der freiwilligen Verdunstung in gelinder Wärme einen ölartigen Körper von scharfem beißenden Geschmack, um welchen herum sich Salmiakkrystalle angeschossen befinden. Das Hollunderwasser enthält freies Ammoniak, das Öl selbst ist indessen frei von Ammoniak (Pagenstecher in B. Repert. 23. S. 35.)

Oleum sinapis. 2. B. S. 217. 971. Man befeuchtet die zerstossenen, durch Pressen möglichst von fettem Öl befreiten Samen mit kaltem Wasser und destillirt erst nach vorhergegangener mehrstündiger Maceration in der Kälte, da das Öl durch den Einfluß des Wassers aus den Samen, ähnlich wie das Bittermandelöl aus den bittern Mandeln, erst erzeugt wird und nicht fertig gebildet darin erhalten ist. Nach Robiquet und Bussy erhält man durch mehrstündiges Erhitzen des Senföls für sich bis zu 100° eine geringe Menge eines sehr flüssigen, farblosen, schwach ätherisch riechenden Öls, was sich nicht mit Wasser mischt, demselben aber einen süßlichen

Digitized by Google

Geschmack ertheilt. Auf freiem Feuer beginnt nach denselben Chemikern das Öl bei 110° zu sieden. Sein Kochpunkt steigt allmählig bis 155°. Von jetzt an verändert sich der Siedpunkt nicht merkbar, es geht ein farbloses Öl von 1,015 spez. Gewicht über. Der zuerst abdestillirte Theil für sich erhitzt, beginnt schon bei 90° zu sieden, bis zu 130° geht ein stark gefärbtes Öl von 0,986 spez. Gewicht über; das erst zwischen 130 und 155 destillirende ist farblos, von 1,009 spez. Gewicht. Wird das Öl mit Kalium erwärmt, so bildet sich unter Explosion Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sich Ammoniak und Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und ein nicht näher untersuchter Körper bilden sich gleichzeitig. Wird Senföl mit Wasser und frischgefälltem Bleioxyd bei gelinder Wärme digerirt, so entsteht Schwefelblei und das Gemeng nimmt einen rübenartigen Geruch an. Zur Trockne gebracht und mit Wasser destillirt, wird eine stark ammoniakalische Flüssigkeit erhalten; in dem Rückstand ist neben dem Schwefelblei ein neuer Stoff enthalten, der sich durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol oder Äther und Verdampfen der Flüssigkeit krystallisirt darstellen läßt. Simon nennt denselben Sinapolin. — Das Sinapolin entsteht auch, wenn dem Senfol durch Ätzkali ein Theil Schwefel entzogen und der letzte Theil des Schwefels durch Bleioxyd hinweggenommen wird. Das Sinapolin kann mit Wasser destillirt werden, ohne sich zu zersetzen. In der Wärme wird es durch Schwefelsäure gebräunt und durch Salpetersäure in eine neue Säure verwandelt.

Bussy (Journ. d. Pharm. 1840) hat in den Samen des schwarzen Senfs zwei Stoffe gefunden, durch deren wechselseitige Einwirkung das Senföl gebildet wird. Der eine davon ist ein Kalisalz von einer organischen Säure, die er Myronsäure nennt, und der andere ist eine Substanz, die in Betreff ihrer Eigenschaften dem Albumin und Emulsin oder Synaptas verwandt ist, welche durch ihre wechselseitige Einwirkung in Wasser das Senföl hervorbringt und welche er Myrosin nennt.

Das Myrosin ist sowohl in dem schwarzen als in dem weißen Senf enthalten. Aus dem schwarzen Senf kann es nicht isolirt dargestellt werden, weil darin auch myronsaures Kali enthalten ist, welches bei Gegenwart von Wasser in Berührung mit Myrosin die Entstehung von Senföl veranlaßt. Man scheidet das Myrosin daher aus dem weißen Senf ab, indem man denselben im gepulverten Zustand mit kaltem Wasser auszieht, die Lösung filtrirt und bei 40° zur Consistenz eines dicken Syrups abdampft. Durch Zusatz von Alkohol scheidet sich aus dem Syrup unreines Myrosin aus; man reinigt es durch nochmaliges Auflösen in Wasser und langsames Verdunsten der Lösung. Die Identität des Myrosins aus dem weißen Senf mit dem des schwarzen, ergibt sich daraus, daß wenn das Myrosin im schwarzen Senf durch Wärme oder Alkohol coagulirt worden ist, so daß derselbe, mit Wasser angerührt, keine Spur von Senföl mehr erzeugt, ein Zusatz von Myrosin aus dem weißen Senf alsbald die Bildung des Öls in unverminderter Menge veranlaßt. Weder mit dem Emulsin aus bittern

Digitized by Google

Mandeln noch mit Bierhefe erzeugt die Myronsäure oder die myronsauren Salze Senföl, ebensowenig als Amygdalin mit Myrosin oder Bierhefe Bittermandelöl zu erzeugen im Stande ist.

Das Myrosin reiht sich dem Emulsin, Legumin ꝛc. an und hat das Ansehen eines eiweißartigen Stoffs; mit Wasser gibt es eine durchsichtige, schleimige Lösung, welche beim Schütteln schäumt.

Das myronsaure Kali wird dargestellt, wenn man den bei 100° getrockneten und durch Pressen so vollkommen wie möglich vom fetten Öl befreiten schwarzen Senf mit Alkohol von 85 (anfangs kalt und später bei 50—60°) erschöpft, auspreßt und dann mit Wasser behandelt. Die wässerige Lösung wird abgedampft, der extractartige Rückstand mit verdünnten Alkohol versetzt, wodurch schleimige Stoffe abgeschieden werden, dann wieder in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung langsam verdunstet. Nach einiger Zeit krystallisirt das myronsaure Kali in durchsichtigen Krystallen, die durch Abwaschen mit verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Das myronsaure Kali schmeckt bitter, wird an der Luft nicht verändert, ist in Wasser löslich, aber nur in sehr verdünntem Alkohol.

Die Myronsäure wird durch Zersetzung des myronsauren Kalis mit Weinsteinsäure dargestellt. 100 Th. Salz erfordern 58 Theile Weinsteinsäure, die beide in Wasser gelöst werden. Aus der verdunsteten Lösung wird durch verdünnten Alkohol der Weinstein gefällt, während die Myronsäure gelöst bleibt. Die Myronsäure ist geruchlos, nicht flüchtig, schmeckt bitter, und reagirt deutlich sauer. Sie krystallisirt nicht, sondern stellt nach dem Abdampfen eine consistente, der Melasse ähnliche Masse dar, die sich wieder vollständig in Wasser und Alkohol löst; Äther hingegen nimmt nur wenig von ihr auf. Durch anhaltendes Erhitzen wird sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Durch Salpetersäure wird aus der Myronsäure Schwefelsäure gebildet. Ihre Elemente sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Mit den Alkalien und der Kalkerde bildet sie in Wasser lösliche und bitter schmeckende Salze.

Wird eine Auflösung eines myronsauren Salzes mit einer klaren Auflösung von Myrosin vermischt und das Ganze auf 30—40° erwärmt, so entwickelt sich nach 5—6 Minuten ein starker Geruch nach Senföl, welches durch Destillation gewonnen werden kann. Sowie die Zersetzung beginnt, trübt sich die Flüssigkeit und das Myrosin erleidet eine ähnliche Zersetzung, wie der Kleber, wenn er bei der Weingährung in Hefe übergeht. Der Niederschlag, welcher entsteht, besteht aus deutlichen Kügelchen, welche sich von der Flüssigkeit trennen. Wird der Absatz auf einem Filter gesammelt, so ist er rein weiß, hat die Consistenz eines dicken Rahms und verbrennt getrocknet wie Eiweiß.

Durch Wärme, Alkohol und Säuren geht das Myrosin in den geronnenen Zustand über, dadurch größtentheils die Eigenschaft die Myronsäure in Senföl zu zerlegen, verlierend.

Digitized by Google

Myronsäure und Myrosin verhalten sich gegenseitig genau, wie Amygdalin und Emulsin. Im weißen Senf fehlt die Myronsäure, deshalb kann derselbe auch kein Senföl geben.

Durch Ausziehen des schwarzen Senfs mit starkem Alkohol, Verdampfen der Lösung, Behandlung des Rückstandes mit Äther, erhielt Simon das von ihm so genannte Sinapisin (2. B. S. 971), welches wohl nichts anders war als unreines myronsaures Kali. Behandelt man den rückständigen Samen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrum, übersättigt diese mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, so geht eine Säure der Essig- oder Ameisensäure nicht unähnlich, mit dem Wasser über.

Wird der vom fetten Öl befreite weiße Senf mit Wasser behandelt, so erzeugt sich kein Senföl, trotz seines Myrosingehalts, sondern statt des Öls eine eigenthümlich scharfe Substanz.

Das Senfölammoniak (s. 2. B. S. 219) zeigt nach Varrentrap und Will deutliche basische Eigenschaften. Es absorbirt Salzsäure und wird durch Sublimat weiß, durch Platinchlorid gelb gefällt; mit Silbersalpeter entsteht ein weißer Präcipitat, der nach Löwig 1 At. Senfölammoniak und salpetersaures Silberoxyd enthält. Beim Zusammenreiben von Senfölammoniak mit Quecksilberoxyd, bildet sich unter Erwärmung Schwefelquecksilber, und eine nicht krystallisirbare, zu einer zähen Masse eintrocknenden Substanz, die sehr alkalisch reagirt und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Mit reinem Kali behandelt, entwickelt sie kein Ammoniak, scheidet aber Ammoniak aus seinen Verbindungen aus; sie sättigt Säuren und ihre wässerige Lösung fällt stark Gerbsäure. Dieselbe Substanz erhält man auch durch frischgefälltes Bleioxyd aus dem Senfölammoniak, aber dieses Produkt enthält nach Simon zwei Substanzen, von denen nur die eine alle ebenangeführten Eigenschaften besitzt; die zweite aber ist fest, und unlöslich in Äther. Varrentrap und Will nennen das Senfölammoniak Thiosinammin. Wird das Senfölammoniak bis zu 200 erhitzt, so zersetzt es sich in freies Ammoniak und einen neuen basischen, harzartigen, spröden, in Wasser unlöslichen Körper.

Oleum Spiraeae Ulmariae. 2. B. S. 221. Die von Löwig aus dem Öl der Spiraea Ulmaria dargestellte und unter dem Namen Spiroylwasserstoffsäure beschriebene Säure (2. B. S. 222), ist mit derjenigen Säure identisch, welche von Piria als Zersetzungsprodukt des Salicins entdeckt und als Salicylwasserstoff bezeichnet wurde. Diese Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, welche die Zusammensetzung der benzoesauren Salze besitzen; allein die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften ist so groß, daß sie mit einander nicht verwechselt werden können. Nach Dumas enthält sie ein Radikal, was als eine höhere Oxydationsstufe des Benzoyls angesehen werden kann, dieses Radikal bildet mit Wasserstoff die Salicylwasserstoffsäure, mit Sauerstoff die Salicylsäure. Liebig bezeichnet die Salicylwasserstoffsäure als das Hydrat der salicyligen Säure um die gegenwärtig noch geltende Ansicht beizubehalten, an welche man bei Beschrei-

Digitized by Google

bung aller bieher gehörigen Körper in der anorganischen Chemie gewöhnt ist. Die Formel der salicyligen Säure wäre hiernach $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ und sie wäre isomerisch mit der Benzoesäure. Diese Säure besitzt ihrem Verhalten nach einen doppelten Charakter; gegen Basen spielt sie die Rolle einer starken Säure und gegen Ammoniak und Salzbilder verhält sie sich genau, wie Benzoylwasserstoff.

Die salicylige Säure (Salicylsäure, Salicylwasserstoff, Spiroylwasserstoffsäure) wird erhalten, wenn man das Öl der Blüthen der Spirea ulmaria mit etwas überschüssig verdünnter Kalilauge der Destillation unterwirft, so lange noch das Destillat Öltröpfchen enthält. Die rückständige Auflösung von salicyligsaurem Kal übersättigt man nun mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt aufs neue, wo mit den Wasserdämpfen die salicylige Säure übergeht. — Aus Salicin gewinnt man die salicylige Säure am besten, wenn man 3 Th. Salicin, 3 Th. saurem chromsaurem Kali und 36 Th. Wasser destillirt. Das Chromsalz wird im gepulvertem Zustande mit dem Salicin gemengt, in der Retorte mit ¾ Wasser übergossen und dann die mit dem letzten Drittheil Wasser vermischte Schwefelsäure auf einmal zugesetzt; hat die Gasentwicklung aufgehört, so wird auf freiem Feuer die Destillation so lange fortgesetzt, als noch Öltropfen übergehen. Aus den Destillaten setzt sich die salicylige Säure ab, die man durch Waschen mit etwas Wasser und durch Rectifikation über Chlorcalcium reinigt. Nach Wöhler erhält man auch salicylige Säure aus Salicinreichen Weidenrinden, die man mit Wasser auskocht, das erhaltene Decoct zur Syrupsdicke verdampft, und dieses mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, in dem vor angegebenen Verhältniß so lange destillirt, als noch mit dem Wasser Öl übergeht. Die erhaltene salicylige Säure wird an ein Alkali gebunden, die Auflösung concentrirt und die salicylige Säure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden. Die salicylige Säure ist farblos oder schwachgelb, ölartig, entzündlich, mit russender Flamme brennend, schwerer als Wasser von 1,1731 sp. Gew., bei 196° siedend, bei — 20° in den festen Zustand übergehend. Ihr Geschmack ist aromatisch, der Geruch angenehm; sie ist mischbar mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen, löst sich auch ziemlich leicht in Wasser, die Auflösung röthet Lakmus, es später entfärbend. Durch Vitriolöl wird sie zersetzt; Chlor und Brom entziehen ihr 1 Äq. Wasserstoff, bilden Salzsäure und Bromwasserstoffsäure und an die Stelle des Wasserstoffs tritt 1 Äq. Chlor oder Brom, so daß Chlorsalicylsäure und Bromsalicylsäure entsteht. Mit Kalihydrat im Überschuß behandelt, entwickelt die salicylige Säure Wasserstoffgas, es entsteht Salicylsäure. In den salicyligsauren Salzen ist ihr Hydratwasser ersetzt durch 1 Äq. Metalloxyd. Die salicyligsauren Alkalien sind im 2. B. S. 222 beschrieben worden. — Wird salicylige Säure in ihrem 3—4fachen Volumen kalten Alkohol gelöst und zu der Lösung eben so viel Ätzammoniakflüssigkeit tropfenweise gesetzt, so bilden sich gelbliche, weiße Spießchen. Bei gelindem Erwärmen lösen sich die Krystalle wieder vollkommen auf; nach dem Erkalten setzen sich schwere, gold-

Digitized by Google

gelbe, glänzende Krystalle zu Boden, welche im trocknen Zustande hart und pulverisirbar sind. Sie sind nach der Formel $C_{42}H_{30}O_6N_4$ zusammengesetzt und mit dem Namen Salicylimid bezeichnet. Bei der Bildung dieses Körpers zerlegen sich 3 At. salicyliger Säure mit 2 Äq. Ammoniak unter Abscheidung von 6 At. Wasser. Die Flüssigkeit, in der sich dieser Körper gebildet hat, ist nicht mehr vermögend, selbst nicht bei Siedhitze, die gebildeten Krystalle wieder aufzulösen; sie bedürfen eines 3mal größern Volumens Alkohol. Wahrscheinlich bildet sich Anfangs salicyligsaures Ammoniak, welches erst bei längerer Berührung mit Ammoniak und langsamer Ausscheidung in Salicylimid übergeht. Durch trockne Destillation wird dieser Körper unter Rücklassung von Kohle zersetzt. Er ist in Wasser unlöslich und wird durch Säuren und Alkalien in salicylige Säure und Ammoniak zerlegt.

Wird die salicylige Säure mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas Salicylsäure $= C_{14}H_{10}O_5$. Dieselbe Säure erzeugt sich auch bei der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Salicin. Man trägt in schmelzendes Kali in kleinen Portionen Salicin unter Umrühren ein, bis kein Wasserstoffgas mehr entweicht, und die Masse, welche anfangs braun ist, gänzlich sich entfärbt hat. Die Erhitzung darf jedoch nicht zu weit getrieben werden, indem sich sonst brenzliche Produkte bilden; auch muß das Kalihydrat stets in großem Überschuß zugegen seyn, indem sich sonst spiroylige Säure bildet. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. In der Kälte scheidet sich die Salicylsäure (Spiroylsäure) aus, und wird durch Umkrystallisiren aus der heißen wässerigen Lösung gereinigt. Auf gleiche Weise, wie aus Salicin wird die Spiroylsäure aus Coumarin gewonnen. — Die Salicylsäure sublimirt in langen, der Benzoesäure sehr ähnlichen Nadeln. Sie besitzt einen süßlichen, den Schlund reitzenden Geschmack, röthet stark Lakmus, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem und noch mehr in Alkohol und Äther löslich. Durch Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure, wird die Salicylsäure sehr schnell in Nitrosalicylsäure (identisch mit der Indigsäure) verwandelt. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf die Salicylsäure ein, und verwandelt sie in eine röthlich gelbe Masse, aus der sich durch kochendes Wasser Indigsäure ausscheiden läßt. Wird ein Gemenge von Salicylsäure mit gepulvertem Glas oder Kalk destillirt, so geht ein farbloses Öl über, welches Spirol genannt wird; es ist identisch mit den Phenylhydrat von Laurent.

Oleum Tanaceti. 2. B. S. 223. Dieses Öl durch Chromsäure oxydirt, gibt eine nicht unbedeutende Menge Campher, welcher ganz identisch mit dem gewöhnlichen Campher ist.

Oleum Terebinthinae. 2 B. S. 223. Formel: C_5H_8. Die Eigenschaften des Terpentinöls weichen etwas ab, je nach dem Terpentin, aus welchem es gewonnen wird. Diese Abweichungen beziehen sich besonders auf den Geruch und den Siedpunkt.

Digitized by Google

Wird Terpentinöl vorsichtig mit Salpetersäure und Alkohol gemischt, so bilden sich nach einigen Minuten reichliche Krystalle von Terpentinölhydrat. Beim Erwärmen des Terpentinöls mit mäßig starker Salpetersäure entsteht eine heftige Einwirkung, das Öl verschwindet nach einigen Tagen vollständig und es entsteht eine klare salpetersaure Lösung, welche beim Vermischen mit Wasser, unter Absatz von Harz, sich trübt. Wird die darüberstehende Flüssigkeit wieder abgedampft und mehrmals mit Wasser gefällt, hierauf die zuletzt erhaltene wasserklare Lösung zur Syrupsdicke abgedampft, so bilden sich darin nach längerem Stehen Krystalle von Terpentinsäure, die man durch Abfiltriren und Waschen rein erhält. Die Terpentinsäure krystallisirt in kleinen, ziemlich regelmässigen Krystallen, deren Seitenflächen einen außerordentlichen Glanz besitzen; sie zersetzt sich in der Hitze unter geringem Aufblähen. Blei, Kalk- und Silberauflösungen werden nicht davon gefällt.

Das künstliche Terpentinöl reagirt stets sauer, diese saure Reaktion rührt von Ameisensäure her, die sich in dem bei Rektifikation des Öls angewendeten Wasser leicht nachweisen läßt. Sie entsteht durch eine Oxydation des Öls an der Luft, wobei sich gleichzeitig auch Wasser und ein harzartiger Körper bildet. Behandelt man entsäuertes Terpentinöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so entsteht ebenfalls Ameisensäure und ein harziger Körper, verschieden von dem der sich aus dem Öl durch Oxydation an der Luft erzeugt. Dieser, durch die Einwirkung des Chromsalzes entstehende, Körper reagirt sauer und läßt sich in Krystallen darstellen. (Weppen in den Annal. d. Chem. u. Pharm. 41. S. 294).

Öl des Thees. Mulder stellte dieses Öl dar, indem er den Thee mit Äther auszog, den größten Theil desselben bei 25 verdampfte, etwas Wasser zusetzte und destillirte. Durch Chlorcalcium wurde das Wasser entfernt und durch Verdampfung an der Luft das Öl von dem Äther, in dem es gelöst war, befreit. Das Theeöl erstarrt leicht, ist zitronengelb, leichter als Wasser, hat den Geruch des Thees in hohem Grade und ist so betäubend, daß es bei Menschen und Thieren als Gift wirkt.

Oleum Valerianae. 2. B. S. 228. Das Baldrianöl besteht nach den Untersuchungen von Gerhardt (Journ. f. prakt. Chemie XXVIII. S. 34) aus 2 Ölen, einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen. Außer diesen beiden Ölen enthält es noch drei andere Stoffe als Nebenbestandtheile, deren Menge nach dem Alter des Öls und nach den Umständen, in die es versetzt wurde, variirt. Im frischen und rektifizirtem Zustande ist es neutral, durchsichtig und von einem nicht unangenehmen Geruch. Durch den Zutritt der Luft wird es verharzt und übelriechend, wegen der sich darin immer mehr bildenden Baldriansäure. Ein altes Öl ist immer sauer und dick. Am öftersten findet sich darin eine campherartige Substanz. Daher kommen auch die sehr beträchtlichen Variationen im Siedpunkt des Öls. Das sauerstofffreie Öl des Baldrianöls $C_{20}H_{32}$ wird abgeschieden, wenn man das rohe Öl destillirt und die ersten Portionen, welche übergehen,

Digitized by Google

der Einwirkung des schmelzenden Kalis in einer tubulirten Retorte unterwirft. Es geht farblos über, während das sauerstoffhaltige Öl, in Baldriansäure verwandelt, mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Das sauerstofffreie Öl hat einen angenehmern Geruch als das Terpentinöl, dem es übrigens sehr ähnelt; von der es gewöhnlich begleitenden campherartigen Substanz wird es durch öftere Rectifikationen befreit. Es siedet dann bei 160°. Im reinen Zustande erleidet es an der Luft keine Veränderung. Wenn man es aber mit Kalilauge wiederholt destillirt, so nimmt es die Elemente von 2 Atomen Wasser auf, und verwandelt sich in krystallisirten Campher der die Zusammensetzung des Borneo-Camphers besitzt = $C_{20}H_{36}O_2$. Aus diesem Grunde nennt Gerhardt das sauerstofffreie Öl des Baldrianöls, durch dessen Oxydation dieser Campher entsteht, Borneen, und diesen Campher selbst Borneol. Auch hat Gerhardt das Borneen durch Oxydation mittelst Salpetersäure und durch nachheriges Sättigen der Säure mit Natrum und durch Destillation in gewöhnlichen Laurineen-Campher (von Laurus Camphora) = $C_{20}H_{32}O_2$ verwandelt. Nach Gerhardt ist das Borneen genau dieselbe Substanz, welche Martius und Ricker unter dem Namen Campheröl beschrieben haben (2. B. S. 973). Nur glaubten dieselben, daß es ein niedriges Oxyd desselben Radikals, wie das des Camphers sei und hielten den darin aufgelösten Campher für gewöhnlichen. Wird der Borneo-Campher mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so zerfällt er in Wasser und Borneen, welches letztere oben S. 150 als Camphogen aufgeführt worden ist.

Das sauerstoffhaltige Öl = $C_{12}H_{20}O_2$, welches Gerhardt mit dem Namen Valerol bezeichnet, wird erhalten, wenn man die letzten Produkte der Destillation des Baldrianöls einige Zeit bis auf 206 erhitzt, um das Borneen gänzlich zu entfernen und es dann in Eis stellt. Nach einiger Zeit krystallisirt das Valerol in farblosen, durchsichtigen Prismen, welche bei 20° schmelzen. Das flüssige Valerol geht aber erst in der Kälte wieder in den festen Zustand zurück. Es ist neutral, riecht nicht nach Baldrian, sondern hat einen schwachen Geruch nach Heu. Es ist leichter als Wasser, ist in demselben nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen. Der Luft ausgesetzt, wird es nach und sauer, den widrigen Geruch dabei annehmend, welcher die Baldriansäure charakterisirt. Zugleich wird es dick, sich zum Theil verharzend. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz. Vitriolöl löst es mit blutrother Farbe auf; Zusatz von Wasser scheidet einen Theil des Öls ab, die wässerige Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, gibt neben schwefelsaurem Bleioxyd, valerolschwefelsaures Bleioxyd, welches nach dem Verdunsten in Gestalt einer gummiähnlichen Masse zurückbleibt. Diese Verbindung hat zugleich den süßen und zusammenziehenden Geschmack der Bleisalze und die Auflösung derselben wird durch Schwefelsäure gefällt. Siedende Ätzkalilauge greift das Valerol nicht merklich an. Wird es aber tropfenweise auf geschmolzenes Kali gebracht, so erstarrt jeder Tropfen unter Entwicklung

Digitized by Google

von Wasserstoffgas und Bildung von Baldriansäure. Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, scheint aber mit demselben keine krystallinische Verbindung zu erzeugen. — Das feuchte und alte Baldrianöl enthält immer eine gewisse Quantität Borneocampher, der, wenn man das Öl über Kali rektifizirt, mit dem Borneen übergeht und darin aufgelöst bleibt. Die Bestandtheile des ätherischen Öls aus Valeriana officinalis sind demnach folgende: 1) Borneen (sauerstofffreies Öl oder Kohlenwasserstoff); 2) Valerol (sauerstoffhaltiges Öl); 3) Baldriansäure, durch Oxydation des Valerols erzeugt; 4) Harz und 5) Borneol (identisch mit dem Borneocampher und erzeugt durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Borneen).

Baldriansäure $C_{10}H_{18}O_3$ (1. B. S. 396) entsteht, wie angegeben, aus dem Valerol bei Zutritt der Luft oder in Berührung mit Ätzkali. Es ist wahrscheinlich, daß diese Säure kein Produkt der Vegetation, sondern des Lufteinflusses ist, daher sich der Geruch erst beim Liegen und Trocknen der Wurzel an der Luft allmählich entwickelt. Sie bildet sich ferner aus Kartoffelfuselöl in Berührung mit Luft unter Vermittlung von Platinmohr, wobei wahrscheinlich anfangs, wie bei Bildung der Essigsäure, eine dem Aldehyd entsprechende Verbindung entsteht, welche durch Oxydation in Baldriansäure übergeht. Behandelt man Kartoffelfuselöl mit Kalihydrat und Kalk, so erhält man unter Zersetzung des Hydratwassers baldriansaures Kali und Wasserstoffgas. In der Wurzel der Athamanta oreoselinum ist ein Stoff enthalten, welcher durch Behandlung mit Kalihydrat reine Baldriansäure liefern soll.

Aus der Baldrianwurzel wird die Baldriansäure erhalten, wenn 50 bis 100 Pfund Baldrianwurzeln mit einer gehörigen Menge Wasser der Destillation so lange unterworfen werden, als die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagirt. Das Destillat wird sodann bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Natrum neutralisirt und zur Trockne abgedampft. Das trockne Salz übergießt man in einem hohen Cylinderglas mit zur Zersetzung hinreichender, mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure, wo sich bei gelindem Erwärmen Baldriansäure in Gestalt einer ölartigen Schicht abscheidet; sie wird abgenommen und für sich der Destillation unterworfen. Man wechselt die Vorlage, sobald die Säure unbegleitet vom Wasser übergeht.

Aus Kartoffelfuselöl wird die Baldriansäure dargestellt, wenn man 1 Th. Fuselöl in einem Kolben mit 10 Th. eines Gemenges aus gleichen Theilen gebranntem Kalk und Kalihydrat bedeckt. Im ersten Moment der Berührung findet eine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Ist die erste Einwirkung beendigt, so wird der Kolben dann so lange einer Wärme von 170° ausgesetzt, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man läßt die Masse bei abgehaltener Luft erkalten, benetzt sie dann mit Wasser (im trocknen Zustand an die Luft gebracht, erhitzt sich die Masse, entzündet sich und verbrennt wie Zunder), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure in schwachem Überschuß hinzu, und bringt das Ganze nun in eine Retorte und destillirt,

Digitized by Google

so lange Baldriansäure übergeht. Das erhaltene Destillat wird mit kohlensaurem Natrum gesättigt, die Flüssigkeit abgedampft und das baldriansaure Natrum mit Phosphorsäure destillirt. Die Baldriansäure geht als ein farbloses Öl über, mit mehreren Atomen Wasser verbunden. Bei einer neuen Destillation geht zuerst Wasser und später reines Hydrat über.

Die Baldriansäure ist eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit, von starkem, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln und saurem, stechenden, in der wässerigen Auflosung hintenach süßlichen Geschmack; auf der Zunge einen weißen Fleck verursachend. Bei 16,5° besitzt sie ein spez. Gewicht von 0,937. Bei — 15 ist sie noch flüssig; sie entzündet sich leicht, mit weißer rußender Flamme brennend. Das zweite Hydrat der Baldriansäure wird stets erhalten, wenn sie aus der wässerigen Lösung eines ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden wird. Die reine Baldriansäure löst Wasser auf; wird diese Lösung mit syrupdicker Phosphorsäure zusammengebracht, so scheidet sich ölige Säure aus. In Äther, Alkohol und Eisessig ist die Säure in allen Verhältnissen löslich, nicht mischbar mit Terpentin- und Olivenöl; sie löst Jod und Campher auf. Das zweite Hydrat zersetzt sich in der Wärme, und hält sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht lange. Wird durch Vitriolöl braun gefärbt; von Salpetersäure scheint sie nicht zersetzt zu werden. Durch Chlor wird sie in Chlorvaleriansäure verwandelt. Geht aber die Zersetzung der Baldriansäure durch Chlor unter Einfluß des Sonnenlichtes von Statten, so entstehen Chlorvalerensäure und Salzsäure. Die baldriansauren Salze sind im Allgemeinen alle in Wasser löslich und riechen mehr oder weniger nach Baldriansäure. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden besitzen einen süßen Geschmack.

Oleum thujae. Von Thuja occidentalis aus den jungen Zweigen destillirt. Frisch bereitet ist es vollkommen klar, besitzt den Geruch nach Thuja und einen scharfen Geschmack; es ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Es siedet bei 199; steigt der Siedpunkt schnell auf 206, so wird das Destillat gelb und es bleibt ein geringer, roth gefärbter Rückstand. Nach den Untersuchungen von Schweitzer ist es ein Gemenge von mindestens 2 sauerstoffhaltigen Ölen; einen Kohlenstoff (sauerstofffreies Öl) hingegen enthält es nicht. Jod wirkt in der Wärme heftig auf das Öl ein; es bildet sich etwas Jodwasserstoffsäure, während im Anfang ein farbloses Öl, Thujon, überdestillirt, in stärkerer Hitze geht ein dickes, dunkelgefärbtes Öl über, später erscheinen Joddämpfe, eine schwarze Masse bleibt zurück. Das dickflüssige Öl ist ein Gemeng von 2 Ölen; das eine, mit Carvacrol bezeichnet, ist in Ätzlauge löslich, das andere ist darin unlöslich, und erscheint, über gebrannten Kalk destillirt, mit gelber Farbe.

Olea empyreumatica.

Oleum betulinum. 2. B. S. 239. Formel: $C_{20}H_{32} = 4\,(C_5H_8)$.

Aus dem Birkentheer erhält man durch Destillation ein saures, öliges, braungefärbtes Destillat, welches nach Sobereo (s. B. Rep. 29. S. 348) durch Rektifikation verschiedene, immer schwerere, weniger flüchtige und stärker

Digitized by Google

gefärbte Öle gibt. Wird der Theil, welcher bei 100 destillirt, für sich gesammelt, einigemal mit Kalilauge gewaschen und dann wieder bei 100 destillirt, das Destillat mit Kalkwasser gewaschen und abermals in einer Atmosphäre von Kohlensäure destillirt, so erscheint das Öl farblos, riecht ähnlich der Birkenrinde, siedet bei 156, hat ein spez. Gewicht von 0,848 und trübt sich bei — 17°, eine weiße Substanz ansetzend. Es ist löslich in Alkohol und Äther; es absorbirt an der Luft Sauerstoff und verwandelt sich in eine harzartige Materie. Wird es mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in der Hitze behandelt, so entstehen aus dem Öl zwei negative Harze, auch bildet sich dabei ein grünes Öl und mit diesem (welches sich bei 100° verharzt) geht eine ziemliche Menge (1—2 Proc.) Blausäure über.

Oleum succini. 2. B. S. 243. Das rektifizirte Bernsteinöl ist ein Gemenge verschiedener Öle. Bei 130 fängt es an zu sieden und bei 140 destillirt der größte Theil farblos über; nach und nach steigt der Siedpunkt auf 260°, und in der Retorte befindet sich dann eine zähe, dickflüssige, braune Materie. Wird das rektifizirte Bernsteinöl mit dem 16 bis 20fachen Volumen Vitriolöl vermischt, so scheidet sich auf der Oberfläche der dunkelbraunen, schweren Flüssigkeit ein völlig wasserklares Öl ab. Dieses Öl riecht angenehm — etwa wie reifes Obst — und ähnlich dem blumenähnlichen Geruch des Eupions. Wird es von der untern Flüssigkeit getrennt und mit Wasser geschüttelt, so entstehen 2 abgesonderte Flüssigkeiten, ein wasserfreies Öl scheidet sich ab, während die untere schwerere Flüssigkeit weiß, milchig trübe erscheint; sie hinterläßt abgedampft eine weißgraue Substanz, welche bei 40° schmilzt, mit rußender Flamme verbrennt und weder in kaltem noch kochendem Alkohol löslich ist. Diese Substanz ist dem Paraffin oder einem Braudstearin ähnlich. — Entwässert man die ölartige Flüssigkeit durch Chlorcalcium und destillirt sie hierauf vorsichtig aus einer Retorte, so erhält man, wenn die Destillation unterbrochen wird, sobald der Siedpunkt auf 280° gestiegen ist, ein wasserklares Öl, von 0,645 spez. Gewicht und angenehmen Geruch, welches in Äther, Alkohol, fetten und flüchtigen Ölen leicht löslich ist, Jod ohne Verpuffung auflöst und auf das Kalium nicht oxydirend wirkt. Es ist mit dem Namen Bernstein-Eupion (Succin-Eupion) bezeichnet worden. Wird dasselbe mit 3 Thl. rauchender Salpetersäure vermischt, so entsteht dasselbe Harz, welches auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf rektifizirtes Bernsteinöl gibildet wird und welches als künstlicher Moschus (s. oben S. 266) in der Medizin Anwendung findet.

Fuselöl des Getreidebranntweins. 2. B. S. 250. 976. Kolbe (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI. S. 53) fand in diesem Fuselöl, außer den bereits von Mulder nachgewiesenen Bestandtheilen, dem Kornöl und dem Önanthäther (s. 2. B. S. 976) auch noch Margarinsäure. Mulder fand dies bestätigt, indessen nicht überall und in verschiedenem Grade, wie denn offenbar die Quantität und Qualität des Fuselöls sehr von der Art des Getreides, der Leitung der Destillation selbst, der etwaigen

Digitized by Google

Anwendung von Butter oder Fett, die man, um das Überlaufen bei der Gährung zu verhindern, auf der Oberfläche der gährenden Masse verbreitet, abhängen mag. Kolbe stellte die Margarinsäure aus dem Fuselöl des Getreides auf die Weise dar, daß er von demselben das flüchtige Öl (das Kornöl) abdestillirte, das rückständige, durch Kupfer grün gefärbte Fett, verseifte, die verdünnte Seifenauflösung vom Kupferoxyd abfiltrirte und kochend durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte. Die abgeschiedene fette Säure löste sich in kochendem Alkohol in allen Verhältnissen und zeigte bei der Analyse die völlige Identität mit Margarinsäure. In der alkoholischen Flüssigkeit, aus der keine Margarinsäure mehr auskrystallisirt, ist Önanthsäure enthalten, deren Gegenwart jedoch nur durch Darstellung des Äthers darzuthun war, da sie nicht völlig von Margarinsäure befreit werden konnte.

Kartoffelfuselöl. 2. B. S. 251. 971. Das Kartoffelfuselöl kann man als das Oxydhydrat eines eigenthümlichen, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten Radikals, welches mit dem Namen Amyl = $C_{10}H_{22}$ bezeichnet worden ist, betrachten. Das ebenfalls noch nicht für sich dargestellte Oxyd ist dann = $C_{10}H_{22}O$ und das Fußelöl = $C_{10}H_{22}O + H_2O$. — Das Fuselöl, welches sich bei der Gährung von Runkelrübenmelasse bildet, ist identisch mit dem Kartoffelfuselöl. — Das Fußelol wird bei — 20° fest und krystallinisch; auf Papier macht es Fettflecken, welche durch Verdunsten verschwinden, in lufthaltenden Gefäßen aufbewahrt, nimmt es eine saure Reaktion an. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, demselben seinen Geruch mittheilend. Phosphor, Schwefel und Jod lösen sich ohne bemerkbare Veränderung darin auf. Auf ähnliche Art vermischt es sich mit Ätzkali und Ätznatrum. Absorbirt reichlich Salzsäure unter Wärmeentwicklung. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Fuselöl entsteht ein Gemenge von wenigstens 4 Verbindungen. Wird auf erwärmten Platinmohr tropfenweise Kartoffelfuselöl gebracht, so bildet sich bei Zutritt der Luft Baldriansäure und Wasser. Wird Fuselöl mit Salpetersäure mehrmals destillirt, so entsteht keine Baldriansäure; es scheint aber aus $C_{10}H_{22}O$ + Aq gebildet zu werden: $C_{10}H_{18}O$ + Aq, d. h. die dem Aldehyd aus Alkohol entsprechende Verbindung. Bei wiederholter Destillation des Fuselöls über wasserfreie Phosphorsäure entsteht als Zersetzungsprodukt das S. 977 2. B. erwähnte Amilen, eine sauerstofffreie farblose Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und einen eigenthümlich aromatischen Geruch besitzt. Das Amyl verbindet sich mit Chlor, Jod, Brom und Essigsäure.

Zu den im 2. B. S. 253 und 977 beschriebenen Fermentolen sind seitdem mehrere neue hinzugekommen. So hat Bley aus Bitterkleekraut, welches vorher gänzlich durch Wasser erschöpft worden, ein dem Fermentoleum farfarae am nächsten kommendes Öl erhalten. Bley (Archiv der Pharm. XXX. 167) hat aus herb. millefol., herb. echii vulgar., herb. urtic. dergleichen Öle dargestellt. Sie zeigten das allgemeine Verhalten der Fermentole. Das ferment. millefolii war weder blau, noch roch es dem

Digitized by Google

Ol. aeth. millefolii ähnlich. Später ſtellte auch Bley aus den Blättern von Quercus robur einen Fermentol dar.

Zuſatz zu den im 2. B. S. 277 und 978 beſchriebenen Holzgeiſt, ſeiner Beſtandtheile und Zerſetzungsprodukte.

Holzgeiſt. Das Radikal deſſelben wird Methyl = C2 H6 genannt, es hat noch nicht iſolirt dargeſtellt werden können. Es iſt in ſeinem chemiſchen Charakter dem Äthyl entſprechend, von dem es ſich aber durch ſeine Zuſammenſetzung unterſcheidet. Seine Verbindung mit Sauerſtoff, das Methyloxyd, iſt unter dem Namen Holzäther im 2. B. S. 278 beſchrieben worden.

Der Holzgeiſt, wie er im Handel vorkommt, iſt ſtets mit andern ihn begleitenden Stoffen verbunden, die je nach der Methode der Reinigung in den Holzeſſigfabriken verſchieden ſind. Der Hauptbeſtandtheil des Holzeſſigs iſt Methyloxydhydrat = C2 H6 O + Aq, Nebenbeſtandtheile deſſelben ſind: eſſigſaures Methyloxyd, Lignon, Xylit, Meſit und eine aus Aceton und Methyloxydhydrat beſtehende Flüſſigkeit. In den engliſchen Fabriken wird der rohe Holzgeiſt durch fortgeſetzte Deſtillation rein und farblos erhalten, in Frankreich reinigt man ihn durch wiederholte Deſtillationen über Kalk. Dieſer nach dem letzten Verfahren gereinigte Holzeſſig kann kein eſſigſaures Methyloxyd enthalten, weil dieſes durch die Kalkerde in Methyloxydhydrat und eſſigſauren Kalk zerſetzt wird. Dagegen iſt dieſe Verbindung in dem engliſchen Fabrikat in reichlicher Menge enthalten. In dem Wattwyler Holzgeiſt fand Gmelin Lignon nebſt einer andern Flüſſigkeit, die er für ein Gemenge von Aceton mit Methyloxyd erkannte. Der aus der Schweiz kommende Holzgeiſt enthält Xylit und Meſit, aber kein Aceton. Die Trennung dieſer Stoffe aus dem Holzgeiſt gründet ſich auf das im 2. B. S. 277 beſchriebene Verhalten des Methyloxydhydrats zum Chlorcalcium. Das letztere verbindet ſich nämlich mit dem Methyloxydhydrat zu einem Körper, der bei 100 noch nicht zerſetzt wird, eine Eigenſchaft, welche weder dem Xylit noch Meſit zukommt. Sättigt man daher den rohen Holzgeiſt mit gepulvertem geſchmolzenen Chlorcalcium, läßt das Gemiſch einige Tage ſtehen und deſtillirt dann im Waſſerbade bei 100°, ſo deſtilliren Xylit und Meſit über, das Methyloxydhydrat bleibt aber, mit Chlorcalcium verbunden, im Deſtillirgefäße zurück und kann nach dem S. 277 angegebenen Verfahren aus dieſer Verbindung rein dargeſtellt werden. Wird das erhaltene Gemenge von Xylit und Meſit einer neuen Deſtillation im Sandbad unterworfen, ſo geht der Xylit zuerſt über. Sobald das Übergehende beim Zuſatz von Waſſer trüb wird und Tropfen einer farbloſen ätheriſchen Flüſſigkeit abgeſchieden werden, wechſelt man die Vorlage. In der erſten Hälfte des Deſtillats hat man Xylit, verunreinigt durch etwas Meſit, in der letzten hat man Meſit, den man durch Schütteln mit Waſſer von den letzten Spuren Xylit befreit und durch Rektifikation über Chlorcalcium entwäſſert. Zur weitern Reinigung des Xylits bringt man das daran reiche erſte Deſtillat

Digitized by Google

mit gepulvertem Chlorcalcium zuſammen, mit dem der Fylit eine feſte Verbindung eingeht. Man bringt die Maſſe auf einen Trichter, läßt die Flüſſigkeit ablaufen und unterwirft die feſte Fylitverbindung, die ſchon bei 100° in ihre Beſtandtheile zerfällt, einer neuen Deſtillation im Waſſerbade.

Der Fylit kommt in ſeinen Eigenſchaften ſehr mit dem Alkohol überein. Er iſt ein farbloſes Liquidum von angenehmem äußerſt flüchtigen ätheriſchen Geruch und brennendem Geſchmack. Er kocht bei + 61°5, hat ein ſpez. Gewicht von 0,816, miſcht ſich mit Waſſer, Alkohol und Äther in allen Verhältniſſen und brennt mit blauer Flamme wie Alkohol. Bei Zutritt der Luft erleidet er keine Veränderung. Wird reiner waſſerfreier Fylit mit Kalihydrat zuſammengebracht, ſo bildet ſich augenblicklich ein Kalisalz, das in weißen ſilberglänzenden Blättchen die Flüſſigkeit erfüllt, in letzterer iſt dann Holzgeiſt enthalten. Das Salz iſt xylitſaures Kali. An der Luft iſt es außerordentlich zerfließlich. In Waſſer löſt es ſich ſehr leicht auf, die Löſung wird aber bei Zutritt der Luft zerſetzt unter Bildung von eſſigſaurem Kali. Schweizer hält den Fylit für eine Verbindung von Methyloxyd mit einer Säure, unteracetylige Säure, welche auf die nämliche Menge Sauerſtoff doppelt ſo viel Kohlenſtoff und Waſſerſtoff enthält, wie die Eſſigſäure.

Der Meſit, auf oben angegebene Weiſe erhalten, ſtellt eine farbloſe Flüſſigkeit dar von ſehr angenehmen Geruch und brennenden Geſchmack, er brennt mit leuchtender Flamme, iſt leichter als Waſſer und ſiedet über 70°; er löſt ſich in 3 Th. Waſſer. Bei Einwirkung des Kalis auf Meſit entſteht eſſigſaures Kali und Methyloxydhydrat. Der Meſit beſitzt nach Schweizer die nämliche Zuſammenſetzung wie Aceton; er betrachtet ihn als eine Verbindung von Methyloxyd mit einem hypothetiſchen Acetyloxyd = $C_2 H_6 O + C_4 H_6 O$.

Reichenbach ſtellte Meſit aus dem Holztheer dar (ſ. 2. B. S. 282). Nach Berzelius iſt Reichenbach's Meſit zum großen Theil nichts anderes wie eſſigſaures Methyloxyd. Mit Kalkhydrat in Berührung, entſteht eſſigſaurer Kalk und Holzgeiſt, doch iſt die Zerſetzung nicht vollſtändig zu bewirken. Wird demnach der rohe Holzgeiſt durch fortgeſetzte Rektifikationen über Kalk gereinigt, ſo kann dieſer Körper nicht in dem rektifizirten Holzgeiſt erhalten ſeyn. Aus dem engliſchen Holzgeiſt, der nahe den vierten Theil an Meſit enthält, ſtellten Sanguletti und Strecker durch Sättigung mit Chlorcalcium und Rektifikation aus dem Waſſerbad eine klare, mit Waſſer völlig miſchbare Flüſſigkeit dar, die ſich, mit einer geſättigten Kochſalzauflöſung vermiſcht, in 2 Schichten trennt, in eine obenaufſchwimmende ätheriſche Schicht, und in eine wäſſerige ſalzhaltige, die einen zweiten brennbaren, mit Waſſer in allen Verhältniſſen miſchbaren Körper enthält.

Wird Fylit, der eine gewiſſe Quantität Waſſer enthält, mit Schwefelſäure deſtillirt, ſo enthält das Deſtillat eine eigenthümliche ätheriſche Flüſſigkeit, die mit dem Namen Meſiten = $C_6 H_{12} O_3$ bezeichnet worden iſt. Bei Anwendung von waſſerfreiem Fylit bildet ſich aber ein anderer Körper,

Digitized by Google

das Methol = C4H6, welches leichter wie Wasser ist und einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch besitzt (Schweizer und Weidmann in Poggend. Annal. 50. S. 265).

Steinkohlenöl. 2. B. S. 238. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen entwickeln sich anfangs vorzüglich brennbare Gase und später geht der Steinkohlentheer über. Durch Rektifikation erhält man daraus ein wasserklares Öl, welches durch Schwefelsäure gefärbt wird, und sich durch diese Behandlung in eine ätherische Flüssigkeit umwandelt (Cupion?).

Aus dem Steinkohlentheer sowohl als aus andern Destillationsprodukten hat man noch eine Menge anderer Stoffe dargestellt, die bald mehr bald weniger genau untersucht sind. Runge hat aus dem über Kupferoxyd rektifizirtem Steinkohlenöl drei Basen: das Kyanol, Pyrrol und Leukol, und drei Säuren: Karbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure abgeschieden (Poggend. Annal. XXXI, 65. XXXII, 308).

Das Kyanol ist leicht daran zu erkennen, daß es mit einer Auflösung von Bleichkalk eine intensiv veilchenblau gefärbte Flüssigkeit bildet. Schüttelt man 1 Th. Steinkohlentheer mit einer Auflösung von 1 Th. Bleichkalk in 20 Th. Wasser, so färbt sich das Öl dunkelroth und die wässerige Flüssigkeit schön blau, ganz wie eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak. Das Kyanol besitzt ferner die Eigenschaft, Tannenholz gelb zu färben, welche Färbung jedoch nicht von der Holzfaser herrührt, sondern von einer eigenthümlichen Substanz im Holze, welche durch Alkohol ausgezogen werden kann und sich auch im Hollundermark findet.

Das Leukol ist ölartig, riecht durchdringend, namentlich mit feuchter Haut in Berührung, phosphorartig. Es wird wird durch Chlorkalk nicht blau gefärbt. Der starke, an Blausäure und Phosphor erinnernde Geruch, der sich aus dem Steinkohlenöl entwickelt, wenn es mit Kalkbrei gemischt wird, rührt von Leukol her.

Pyrrol. Es macht einen Hauptbestandtheil der flüchtigen Produkte thierischer Körper aus und verflüchtigt sich mit den andern Gasen beim Sättigen des sogenannten Hirschhornspiritus mit einer Mineralsäure; ist auch im Tabacköl enthalten. Leitet man die Gase durch alkalische Flüssigkeiten, so wird das Pyrrol gelöst und geht bei der Destillation mit Wasser über. Die wässerige Lösung ist farblos, besitzt einen Rübengeruch und zeichnet sich dadurch aus, daß sie durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird und einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe ertheilt, welche Farbe nicht durch Chlor zerstört wird. Im reinen Zustande ist das Pyrrol gasförmig.

Karbolsäure ist ein ölartiger, farbloser Körper von starkem Lichtbrechungsvermögen, zuweilen wird sie auch in langen Krystallen gewonnen, die aber in verschlossenen Gefäßen wieder flüssig werden. Sie besitzt einen ausgezeichneten Geruch, brennenden ätzenden Geschmack, zeigt eine eigenthümliche Wirkung auf die Haut und kommt mit dem Kreosot in den meisten Eigen-

Digitized by Google

schaften überein. Sie unterscheidet sich aber von demselben durch eine bestimmt saure Reaktion und durch die Fällbarkeit des Bleiessigs. Sie löst den Indigo in der Siedhitze mit hochblauer Farbe auf, ebenso wird ein in die Lösung der Karbolsäure und hierauf in Salzsäure getauchter Span beim Trocknen dunkelblau und die Farbe wird durch Chlor nicht zerstört. Auf die thierische Haut wirkt sie wie das Kreosot und benimmt wie dieses faulendem Fleisch den Geruch.

Rosolsäure. Diese Säure ist ein fester, glasartiger, orangerother Farbstoff. Mit Basen und geeigneten Beizen bildet sie ausgezeichnet schöne Lacke und Farben.

Brunolsäure. Eine glasige, glänzende, leicht pulverisirbare Masse dem Asphalt ähnlich.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle diese aus dem Steinkohlentheer erhaltenen Stoffe nicht schon in demselben gebildet enthalten sind, sondern erst durch Anwendung der Reagentien gebildet werden.

Der Theer aus fetten harzartigen Körpern liefert durch eine neue Destillation zwei besondere Substanzen unter dem Namen Chrysen und Pyren. In dem Hals der Retorte verdichtet sich Chrysen und in der Vorlage befindet sich das Pyren. Das Chrysen ist gelb, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

Das Pyren krystallisirt aus seiner Auflösung in Alkohol in kleinen Blättchen, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol und Äther löslich, leicht löslich aber in Terpentinöl.

Das brenzliche butterartige Öl der Braunkohlen wird in der Medizin angewendet. Die Braunkohlen enthalten sehr ungleiche Mengen einer durch Äther und Alkohol ausziehbaren Materie, die in ihren Eigenschaften zwischen Bergtalg und Harz steht und vorzugsweise das brenzliche Öl zu liefern scheint. Dasselbe besitzt eine graubraune Farbe, hat einen durchdringenden, dem Thieröl ähnlichen Geruch und ist kreosothaltig. Durch eine neue Destillation erhielt Simon aus dem Braunkohlentheer ein flüchtiges paraffinhaltiges Öl, das, gleich dem Bernsteinöl, mit Salpetersäure künstlichen Moschus liefert.

Aus dem Alaunschiefer erhält man in der trocknen Destillation neben brennbaren Gasarten ein Brandöl von dicklicher Consistenz, aus dem sich bei der Rektifikation eine Reihe flüchtiger Öle absondern lassen. Das bei 80—85 übergehende Öl, mit Schwefelsäure behandelt und über Ätzkali rektifizirt, ist farblos, von 0,714 spez. Gewicht, der Bergnaphtha ähnlich; das später bei 169° destillirende Öl, auf ähnliche Weise behandelt, besitzt alle Eigenschaften des Eupions.

Ononin. In der Wurzel von Ononis spinosa, von Reinsch dargestellt (B. Repert. XXVIII. S. 18). Die verkleinerten Wurzeln werden mit heißem Alkohol extrahirt, der Auszug möglichst warm (am besten durch Baumwolle) filtrirt und von der dunkelblau schillernden Tinktur der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, zuerst mit Wasser, dann einigemal mit Äther ausgewaschen, und zuletzt mehrmalen

Digitized by Google

mit kaltem Alkohol von 60° längere Zeit digerirt. Das Ononin bleibt dabei als ein hellbraunes Pulver zurück, welches man trocknet, zu Pulver zerreibt und in kochendem Alkohol auflöst. Durch Behandlung mit Thierkohle wird die Auflösung entfärbt und hierauf der Alkohol zum Theil abdestillirt, wo nach dem Erkalten der Rückstand zu einem Brei von farblosen Nadeln gesteht, die unter dem Mikroscope als vierseitige wasserklare Prismen erscheinen. Das Ononin schmeckt anfangs gar nicht, später aber schwach süßlich; es ist im Wasser nicht löslich; dagegen löst es sich im Alkohol; es schmilzt leicht zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Wird es schnell in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt ein Theil unzersetzt, sich im kalten Theil der Röhre als feines Pulver oder in feinen Nadeln sublimirend, zugleich bildet sich ein brauner, nicht flüchtiger Körper, welcher bei weiterer Zersetzung eine glänzende Kohle hinterläßt. Mit Salpetersäure erhitzt, wird es unter Bildung von Oxalsäure, einer bittern Substanz und einer eigenthümlichen Säure, zerlegt. Rauchendes Vitriolöl löst das Ononin mit gelblicher Farbe auf, später färbt sich die Lösung hellroth, zuletzt dunkel kirschroth, Wasser schlägt dann daraus ein braunrothes Pulver nieder. Concentrirte Kalilauge löst nur in der Hitze etwas weniges davon auf, welches sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Die alkoholische Lösung des Ononins gibt mit einer alkoholischen Lösung von Bleioxyd einen weißen pulverigen Niederschlag. Jodtinktur erzeugt innerhalb 24 Stunden einen weißen Niederschlag, und Gallustinktur nach einigen Stunden eine schwache Trübung — Den angeführten Reaktionen zufolge ist das Ononin ein höchst indifferenter Pflanzenstoff, welcher zwischen den neutralen Bitterstoffen und den indifferenten Harzen einzureihen seyn möchte. Das Wirksame der Ononis liegt daher wohl nicht in diesem Stoff, sondern wahrscheinlich in dem bittersüßen Stoffe derselben. Man erhält diesen, wenn man die durch Äther, Alkohol erschöpften Wurzeln so lange mit kaltem Wasser wiederholt digerirt, bis dieses nicht mehr gefärbt wird und die gesammte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das gelbliche, klare, gummiähnliche Extrakt reagirt schwach sauer und enthält außer dem eigenthümlichen, bittersüßen Stoff der Ononis, Eiweißstoff, Gummi und pflanzensaure Salze.

Oxygenium. Sauerstoff. 2. B. S. 325. Es ist S. 343 angegeben worden, daß das Verhältniß des Sauerstoffs und Stickstoffs in der atmosphärischen Luft überall gleich sey. Ob indeß diese Zusammensetzung in voller Strenge an allen Orten gleich ist und für alle Zeiten gleich bleibe, ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft anheim gestellt bleiben muß. Die bisherigen eudiometrischen Analysen sind trotz der Geschicklichkeit der Experimentatoren offenbar nicht so genau, daß sie ein Zehntel Volumprozent des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre verbürgen könnten, und ein Zehntel, ja schon ein Hundertel Procent ist eine wirklich riesenhafte Größe. Dumas und Bousſingault haben zu zeigen gesucht, daß der Sauerstoffgehalt der Luft im Vergleich zu seinem Verbrauch so groß sey, daß

Digitized by Google

eine fortwährende Abnahme desſelben wohl als möglich betrachtet werden könne, daß aber dieſe Abnahme ſo gering wäre, daß ſie im Verlauf von einigen Jahrtauſenden durch eudiometriſche Verſuche kaum zu entdecken ſeyn möchte. Durch eine Berechnung, in welcher ſie den jährlichen Verbrauch von Sauerſtoffgas abſchätzen, haben ſie den Sauerſtoffgasverluſt der Atmoſpäre in 1 Jahrhundert zu höchſtens $\frac{1}{1300}$ vom Gewicht des Sauerſtoffgaſes, und alſo zu $\frac{1}{130}$ in 1 Jahrtauſend angenommen. Aber da ſich der größte Theil von dem Sauerſtoff, welcher aus der Luft gebunden wird, in Kohlenſäuregas verwandelt, und die Atmoſphäre für die uns unbekannte Anzahl von Jahrtauſenden, in welchen ſie den Erdball umgeben hat, noch nicht mehr bekommen hat, als $\frac{1}{1000}$ ihres Volumens, ſo zeigt es ſich ſogleich, daß in der Natur ein gewiſſer Prozeß vorgehen muß, durch welchen der von dem Kohlenſtoff gebundene Sauerſtoff in Geſtalt von Sauerſtoffgas wieder frei wird. Dieſen Erſatz geben, wie ſchon im 2. B. S. 344 angeführt iſt, die Pflanzen, welche Kohlenſäure zerſetzen und Sauerſtoff daraus frei machen. Übrigens iſt es wahrſcheinlich, daß die Pflanzen gleichzeitig mit der Kohlenſäure auch Waſſer zerſetzen und ſich ſowohl den Kohlenſtoff als auch den Waſſerſtoff und einen Theil ihres Sauerſtoffs aneignen, und den übrigen Sauerſtoff in die Luft frei machen. Bis zu welchem Grade dieſe Wiederherſtellung des Sauerſtoffgehalts der Luft durch die Pflanzen ſtattfindet, läßt ſich freilich nicht durch Verſuche beſtimmen, ſie haben indeſſen doch gezeigt, daß von den in Kohlenſäuregas eingeſchloſſenen Pflanzen um ſo mehr Kohlenſtoff gebunden und um ſo mehr Sauerſtoffgas entwickelt wird, je größer die vorhandene Quantität von feuchtem Kohlenſäuregas iſt, und daraus folgt, daß die Vegetation der Regulator iſt, welcher in der Luft eine beſtändige Zunahme an Kohlenſäuregas und die ihr entſprechende Abnahme von Sauerſtoffgas verhindert.

Zu den zufälligen Verunreinigungen der atmoſphäriſchen Luft mit unorganiſchen Stoffen, die theils von einzelnen Stellen der Erdoberfläche in Dämpfen aufſteigend, theils durch den Wind von dem Lande oder Meere als Staub in die Höhe getrieben werden, gehören Schwefelwaſſerſtoffgas, Salzſäure, Salpeterſäure, Ammoniak ꝛc. Man findet ſie vorzüglich im Regenwaſſer, beſonders in dem nach längerer Trockenheit zuerſt fallenden. Auch organiſche Stoffe finden ſich in der Luft. Leert man eine mit deſtillirtem Waſſer gefüllte Flaſche in der Luft aus und gießt etwas Silberlöſung hinzu, ſo färbt ſich dieſe beim Einwirken des Lichts erſt roth, dann violett und gibt dann einen dunklen Niederſchlag. Ebenſo röthen Regen- und Schneewaſſer im Licht die Silberauflöſung. Dieſe Röthung rührt nicht von Chlor oder Hydrothionſäure her, ſondern von organiſcher Materie, die in der Luft als Staub oder Dunſt verbreitet, dieſe Erſcheinung bewirkt. — Eine mit Miasmen geſchwängerte Luft ſchwärzt Vitriolöl, das man in einem Uhrglas einer ſolchen Luft ausſetzt. Moskati hängte nahe über die ungeſunden Reisfelder Toscanas mit Eis gefüllte Glaskugeln auf. Der an dieſelben über Nacht abgeſetzte Reif lieferte beim Aufthauen ein klares Waſſer, welches bald kleine

Digitized by Google

Flocken einer stickstoffhaltigen Materie absetzte und nach einiger Zeit faulte. Ähnliche Resultate erhielt er in einem Hospital. Eben so verhielt sich das an den Sümpfen von Languedoc erhaltene Wasser; dasselbe gab mit Silberlösung einen Niederschlag, der bald purpurn wurde. — Ob aber die mit dem Wasser verdichtete organische Materie wirklich das Miasma war, bleibt unentschieden, denn Vogel erhielt, als er in seinem Hörsaal, gleich nach Entfernung der Zuhörer, mit Kältemischung gefüllte Glascylinder auf Tellern aufstellte, auf diesen ein klares Wasser von ähnlichen Verhalten. Dasselbe setzte nach einigen Tagen erst weiße, dann grüne Flocken ab, und erhielt einen modrigen Geruch. Frisch mit Silberauflösung gemischt, blieb es im Dunkeln wasserhell, wurde aber im Sonnenlicht in einigen Minuten dunkelweinroth, sich unter Absatz eines schwarzen Pulvers entfärbend. Demnach können auch nichtmiasmatische organische Dünste, in der Luft verbreitet, ein solches Wasser liefern.

Folgende Umstände scheinen die Entwicklung von Miasmen zu bedingen: Verfaulen organischer Körper in der Wärme bei Zutritt von Luft und Wasser. Sümpfe dünsten am meisten Miasma aus, wenn sie völlig ausgetrocket sind und den Zutritt der Luft zur faulenden organischen Materie begünstigen. So erzeugt das Rösten von Flachs unter Wasser Miasma. Das Ausbauen der Wälder in Südamerika macht die Gegend ungesund durch das Verfaulen der Bäume; nach 6 und mehr Jahren kann sie wieder gesund werden. Mischung von Süßwasser, welches organische Materien enthält, mit Seewasser, worin schwefelsaure Salze vorkommen, erzeugt in heißen Gegenden Miasma. Die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Schwefelalkalien durch die organische Materie scheint mit der Bildung des Miasmas in einer Beziehung zu stehen. Daher entsteht auch Miasma nach der Überschwemmung des Landes durch Seewasser; ebenso auch, wenn sich ein Mineralwasser, welches schwefelsaure Salze enthält, über den Boden verbreitet. Höhere Gegenden, nahe bei den ungesunden, sind oft ganz gesund; ein Schleier vor dem Mund soll vor dem Miasma schützen. Hiernach scheint es schwerer zu seyn, als die Luft, und in ihr nicht in Dampfgestalt, sondern in feinen Flocken enthalten zu seyn. Heusinger vermuthet in den Miasmen vegetabilische oder thierische Organisationen (s. Gmelin's Handbuch d. Chem. 4. Aufl. 1. B. S 825).

Lewy hat neue Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft angestellt, die sich im 30. B. des Journals für praktische Chemie S. 207 mitgetheilt finden. Er analysirte die Luft von Paris, Brüssel, Bern, Copenhagen ꝛc. zu verschiedenen Zeiten und unter den verschiedensten Umständen und fand, daß die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an diesen verschiedenen Orten nahe eine und dieselbe ist. Die Luft der Nordsee aber enthielt 22, 6. Sauerstoff, während die Landluft 23 Proc. enthielt, eine Differenz, welche man nicht der bei der Ausführung des Versuchs befolgten Methode zuschreiben kann; sie muß also nothwendig einem wirklichen Unterschied in der Zusammensetzung der Seeluft und der Landluft entsprechen.

Digitized by Google

Dieser Unterschied findet jedoch darin seine Erklärung, daß das Meerwasser, sowie das der Flüsse, Luft in sich aufgelöst enthält, daß das Sauerstoffgas weit auflöslicher ist als das Stickstoffgas, endlich, daß alle Thiere, welche die Meere bevölkern, zu ihrer Respiration Sauerstoff bedürfen, und daß in dem Maaße, wie die Thiere den Sauerstoff in sich nehmen, welcher aufgelöst war, die Oberfläche des Meeres, in Berührung mit der Atmosphäre, wiederum aus derselben eine neue Quantität absorbiren wird u. s. w. — Eine spätere, im Monat Mai ausgeführte Analyse der Seeluft, zeigte in 1000 Th. 231,16, während in der im Monat August gesammelten Luft 226,0 Sauerstoff enthalten waren. So war auch die des Morgens um 8 Uhr aufgefangene Luft merklich reicher an Sauerstoff als die um 4 Uhr Abends an demselben Tag eingesammelte Luft. Es hatte aber in diesem Zwischenraum ein Sturm gewüthet, auch war eine große Menge Regen gefallen und es ist bekannt, daß das Wasser, und folglich hier der Regen, mit weit größerer Leichtigkeit das Sauerstoffgas auflöst als das Stickstoffgas, woher es sich begreifen läßt, daß nach einem Unwetter die Sauerstoffmenge merklich abnehmen könne, obgleich man dieses bis jetzt nicht beobachtet hat. Lewy ist jedoch geneigt, der folgenden Ursache mehr Einfluß zuzuschreiben, als derjenigen, welche diese Variationen allein von der Einwirkung des Regenwassers abhängig machen sollte. Man weiß nämlich jetzt durch die Versuche Morrens (Annal. de Ch. et de Phys. 3. Série T. I. p. 456), daß das Wasser der Fischteiche sehr beträchtliche Quantitäten von Sauerstoffgas enthalten kann, was auf einer Eigenthümlichkeit beruht, die man bisher noch nicht gekannt hat, nämlich darauf, daß gewisse kleine Thiere im Stande sind, die Kohlensäure zu zersetzen und das Sauerstoffgas frei zu machen. Diese Zersetzung geht unter dem Einfluß des Lichts vor sich. Man weiß ferner, daß die Thiere dieser Ordnung plötzlich in unglaublichen Massen über große Strecken des Meeres verbreitet erscheinen und verschwinden; bei ihrer Gegenwart und unter den günstigen Bedingungen kann das Meer der Sitz einer beträchtlichen Sauerstoffgasentwicklung werden. Bei der Abwesenheit dieser kleinen Thierchen haben die Thiere, welche auf Kosten des im Meerwasser aufgelösten Sauerstoffs leben, einen entgegengesetzten Einfluß, und das mehr oder weniger seines Sauerstoffs beraubte Meerwasser wird bald der Sitz einer Absorption, welche die Sauerstoffmenge der die Oberfläche des Meeres berührenden Luft zu vermindern strebt.

Paridin. Von Walz aus Paris quadrifolia dargestellt. Man zieht das gröblich gepulverte Kraut mit essigsäurehaltigem Wasser wiederholt aus, preßt den Rückstand stark und behandelt ihn jetzt so lange mit Alkohol von 0,850 spez. Gewicht, als noch eine kratzend schmeckende Tinktur erhalten wird. Von den alkoholischen Auszügen wird der größte Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand zur Extraktdicke gebracht, durch Äther aus dem geistigen Extrakt das Chlorophyll und Weichharz entfernt, und dann das rückständige Extrakt mit Alkohol und reiner Thierkohle längere Zeit digerirt,

Digitized by Google

heiß filtrirt und erkalten lassen. Gewöhnlich erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, von welcher man den Alkohol abdestillirt so weit als möglich, und dann das Ganze im Wasserbad zur Trockne abdampft. Die trockne Masse löst man jetzt in 16—20 Theilen destillirten Wasser auf und überläßt die Auflösung einige Zeit sich selbst. Nach mehreren Stunden scheidet sich das Paridin in feinen atlasglänzenden Krystallen ab, die sich durch Absetzen und Filtriren von aller Flüssigkeit befreien lassen.

Das Paridin stellt nach dem Trocknen eine ganz weiße zusammenhängende Masse von Atlasglanz dar. In Äther ist es fast unlöslich; in kaltem Alkohol von 94 Proc. lösen sich etwa 2 Proc. In gewöhnlichem Alkohol lösen sich fast 6 Proc., in Wasser aber nur 1¼. Vitriolöl färbt es anfangs gelb, es später mit blutrother Farbe lösend. Concentrirte Salpetersäure löst es schnell zu einer gelben Flüssigkeit auf, zerstört es aber in der Hitze (Journ. f. prakt. Pharm. V. p. 284 u. VI. p. 10).

Pectin. Pflanzengallert. 1. B. S. 809. Zur Darstellung des Pectins wird nach Bracounot der Saft von Äpfeln und anderm Obst so lange gekocht, bis das Eiweiß vollständig geronnen ist, und dann das Pectin durch Alkohol gefällt. Um es von anhängendem Zucker und Äpfelsäure zu befreien, wird es mehrmals in Wasser gelöst und jedesmal durch Alkohol wieder gefällt. Das so erhaltene Pectin ist weiß, in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, der es aus seiner wässerigen Lösung in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte fällt. Wird eine durchsichtige und flüssige Pectinlösung mit Pflanzeneiweiß zusammengebracht, welches durch Fällen mittelst Alkohol aus Früchten erhalten wird, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit eine klebrige Beschaffenheit an und verwandelt sich in eine gallertartig consistente Masse von Pectinsäure. Wird das Pectin längere Zeit mit verdünnten Säuren gekocht, so geht es in Pectinsäure über. Zucker wird dabei nicht gebildet. Das Pectin verbindet sich mit Basen, wenn dieselben nicht im Überschuß auf dasselbe einwirken; beim Überschuß der Basis verwandelt es sich stets in Pectinsäure. Fällt man eine frisch bereitete Auflösung von Pectin mit Bleizucker, so entsteht Pectinbleioxyd, aus welchem durch Schwefelwasserstoff unverändertes Pectin abgeschieden werden kann. Lösliche kohlensaure Salze verwandeln, im Überschuß angewandt, das Pectin in Pectinsäure; unlösliche dagegen bewirken die Reaction nicht. Wird kohlensaure Baryt- oder Kalkerde mit Pectinlösung behandelt, so entstehen Pectinverbindungen, aus welchen wieder unverändertes Pectin abgeschieden werden kann.

Meta-Pectinsäure. Wird eine sehr verdünnte Auflösung von Pectinsäure mit einem geringen Überschuß von Kali so lange im Sieden erhalten, bis sie durch Säuren nicht mehr gallertartig gefällt wird, und man neutralisirt sie nun mit Essigsäure und vermischt sie mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weißen Niederschlag von metapectinsaurem Bleioxyd, aus dem man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffsäure die Metapectin-

Digitized by Google

säure erhält. Diese Säure entsteht ebenfalls durch anhaltendes Kochen der Pectinsäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt; in der Lösung bleibt metapectinsaurer Baryt, aus dem man die Metapectinsäure durch Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure darstellen kann.

Die Metapectinsäure zerfließt im trocknen Zustande an der Luft, besitzt einen starken sauren Geschmack und ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Auch in Alkohol ist sie löslich und kommt in ihren Eigenschaften sehr mit der Äpfelsäure überein. Mit allen alkalischen Basen bildet sie lösliche Salze, die nicht krystallisiren.

Nach Fremy ist das Pectin in den grünen Früchten nur in sehr geringer Menge enthalten. Dagegen enthalten dieselben eine fleischige, in Wasser unlösliche Substanz, welche unter Einwirkung von Säuren schnell in Pectin übergeht. In der grünen Frucht, z. B. in den grünen Johannisbeeren, besteht dieser fleischige Theil aus einer unzähligen Menge kleiner Zellen mit ziemlich dicken Wänden, welche mit einer grünen Substanz von ziemlich bedeutender Consistenz umgeben sind. In dem Grade, als das Reifen der Frucht voranschreitet, dehnen sich die Wände aus; sie zerspringen endlich und entleeren eine stark saure Flüssigkeit, welche wahrscheinlich auf die äußere Substanz einwirkt und dieselbe in Zucker, zum Theil in Pectin verwandelt. Da das Pectin nicht in Zucker übergeht, so ist es wahrscheinlich, daß in den grünen Früchten 2 Stoffe enthalten sind, von denen der eine aus Kohlenstoff, und Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wie im Wasser (Gummi, Stärke?), und der andere aus Kohlenstoff, und Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie in Pectin besteht. Der eine würde sich dann unter Einfluß der Säure durch Wasseraufnehmen in Zucker und der andere ebenfalls durch Wasseraufnehmen in Pectin verwandeln.

Da auch, wie bereits erwähnt wurde, das Pflanzeneiweiß das Pectin in Pectinsäure verwandelt, welche dann gelatinirt, so tritt die Gallertbildung nicht ein, wenn der Fruchtsaft sehr lange gekocht wird, theils weil das Eiweiß gerinnt, theils weil die Pectinsäure in Metapectinsäure übergeht. — Der ausgewaschene Brei von sauren Äpfeln und namentlich von Möhren enthält aber auch beträchtliche Mengen von Amylum, welche in die Zusammensetzung des Pectins mit übergehen.

Pelosin. In der amerikanischen Grieswurzel, radix pareirae bravae enthalten. Man kocht die zerquetschte Wurzel 3 bis 4 Mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, filtrirt die Auszüge und fällt mit kohlensaurem Natrum, einen Überschuß desselben aber vermeidend. Der ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und abermals durch kohlensaures Natrum niedergeschlagen. Der entstandene, wohl ausgewaschene Niederschlag wird völlig ausgetrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Äther ausgezogen, der das Pelosin auflöst, welches nach Verdunsten des Äthers im wasserfreien Zustande zurückbleibt. Es ist eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, geruchlos, süßlich

Digitized by Google

bitter schmeckend, ähnlich der Dulcamara. Mischt man die ätherische Auflösung des Pelosin in Äther mit Wasser, so bleibt nach dem Verdunsten des Äthers das Pelosin im Hydratzustande zurück; das Hydrat wird auch erhalten, wenn die Ätherlösung längere Zeit mit Wasser geschüttelt wird, wo es sich zwischen beiden als weißes Pulver abscheidet; desgleichen auch durch Fällung der alkoholischen Pelosinlösung durch Wasser. Es verliert bei 100° dies Wasser und ist dann leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasser übergossen, in dem es unlöslich ist, wird es zu Hydrat. Das Pelosinhydrat ist außerordentlich leicht und locker, haftet an den Fingern wie weiße Magnesia, ist unlöslich in Äther und hat eine große Adhäsion zum Wasser, dasselbe in großer Menge bei gewöhnlicher Temperatur zurückhaltend. — Das Pelosin zersetzt sich außerordentlich leicht, nur die ätherische, farblose Lösung enthält reines Pelosin. In der Wärme schmilzt es leicht, zersetzt sich, wird braun, entzündet sich und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es, verdünnte verbindet sich damit. — Das Pelosin gehört zu den starken Basen; es färbt geröthetes Lakmus, wenn es befeuchtet darauf gelegt wird, blau, neutralisirt die Säuren vollständig, damit sehr lösliche, nicht krystallisirende Salze, wovon nur das krystallisirende salzsaure Pelosin eine Ausnahme macht, bildend.

Pepsin. Die Drüsenhaut des Magens enthält einen eigenthümlichen Stoff, das Pepsin, welcher dem Magensaft die Eigenschaft ertheilt, auflösend auf die Speisen zu wirken. Es läßt sich auf folgende Weise isolirt darstellen: die Drüsenhaut des Magens (Vogel bediente sich des Schweinsmagen) wird von den serösen Theilen getrennt, in Stücke zerschnitten und 24 Stunden mit kaltem Wasser behandelt. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis sich ein fauliger Geruch einstellt. Die erhaltenen wässerigen Auszüge werden mit Bleizucker vermischt, wodurch das Pepsin und Albumin gefällt werden. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das Albumin bleibt mit dem Schwefelblei zurück, während das Pepsin nebst Essigsäure sich in der Lösung befinden. Die Lösung wird bis zur Syrupsconsistenz bei gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol vermischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag, welcher einige Mal im Wasser gelöst und stets wieder mit Alkohol präcipitirt wird. Das Pepsin stellt eine gelblich-zähe Masse dar von eigenthümlichem Geruch, welche, auf dem Wasserbad getrocknet, als ein weißes Pulver erscheint. Es ist löslich im Wasser, reagirt nicht sauer; es besitzt einen widerlichen Geschmack und wird an der Luft feucht. Es hat eine ausgezeichnete auflösende Kraft auf die Proteinverbindungen, seine wässerige Auflösung geht aber beim Kochen in den geronnenen Zustand über. Bei der trocknen Destillation gibt es die gewöhnlichen Produkte stickstoffhaltiger Körper.

Mit dem Pepsin kommt diejenige Substanz überein, die Deschamps unter dem Namen Chymosin beschrieben hat. Zur arzneilichen Anwendung des Pepsins dürfte es nach Buchner (s. Repert. 22. S. 191) genügen,

Digitized by Google

die Schleimhaut von dem mit kaltem Waſſer abgewaſchenen Schweinemagen abzulöſen, und mit Waſſer, welches mit 2 oder 3 Proc. Salzſäure angeſäuert iſt, durch 6 bis 8ſtündige Digeſtion bei + 28 bis 30° R. auszuziehen, und das Filtrat drachmenweiſe unter das Trinkwaſſer miſchen zu laſſen.

Phlorrhizin. 2. B. S. 1128. Formel des kryſtalliſirten: $C_{42}H_{46}O_{18} + 6$ Aq.

Das bei 100° flüſſig gewordene Phlorrhizin hat das Anſehen eines flüſſig gewordenen farbloſen Harzes. Iſt das Schmelzen ganz erfolgt, ſo geht es bei geſteigerter Temperatur wieder in den feſten Zuſtand über; bei 130° iſt es vollkommen hart und beſitzt das Ausſehen von arabiſchem Gummi. Bei 158—160 geht es wieder in den flüſſigen Zuſtand über. Wird das bei 130° wieder feſt gewordene Phlorrhizin in Waſſer gelöſt, ſo kryſtalliſirt es aus der Löſung wieder mit dem ganzen Waſſergehalt heraus. Das bei 160 bis 200° geſchmolzene beſitzt auch noch alle chemiſchen Eigenſchaften des Phlorrhizin. Friſch bereitet, iſt es weniger löslich in Waſſer, und ſetzt ſich aus der Löſung als weißes Pulver ab, ohne kryſtalliniſches Gefüge. Wird es aber einige Zeit mit Waſſer gekocht, ſo kryſtalliſirt es wieder wie vor dem Schmelzen. Wird das Phlorrhizin im Deſtillationsgefäß über 200 erhitzt, ſo geräth es in eine Art Brauſen, es entweicht Waſſer und in der Retorte bleibt eine ſchön rothe, ſpröde Maſſe zurück, die ſich leicht zu Pulver reiben läßt, von Alkohol mit rother Farbe gelöſt wird und in Äther unlöslich iſt. Sie löſt ſich auch in kochendem Waſſer, die Löſung iſt aber farblos und wird beim Erkalten milchig. Sie verbindet ſich mit Schwefelſäure, löſt ſich nicht in Salzſäure, wird in der Wärme durch Salpeterſäure zerſtört, von Ätzalkalien mit rother Farbe aufgelöſt und daraus durch Schwefelſäure mit rother Farbe gefällt. Mulder hat dieſer Subſtanz den Namen Rutin gegeben. — Bei 310° zerſetzt ſich das Phlorrhizin, die gewöhnlichen Produkte ſtickſtofffreier Körper bildend. Von concentrirter Salpeterſäure wird es in Oxalſäure und in eine dunkelrothe Subſtanz (Phloretinſäure) verwandelt. Wird das Phlorrhizin mit Braunſtein oder chromſaurem Kali, Schwefelſäure und Waſſer deſtillirt, ſo entwickelt ſich Ameiſenſäure und Kohlenſäure. — Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salzſäure, Jodwaſſerſtoffſäure und Oxalſäure löſen das Phlorrhizin in der Kälte unverändert auf; bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen zerſetzt es ſich in Traubenzucker und in eine als kryſtalliniſchen Niederſchlag ſich ausſcheidende Subſtanz, Phloretin genannt. Die Alkalien verbinden ſich mit dem Phlorrhizin in beſtimmten Verhältniſſen und löſen es leicht auf. Wird die kochende Auflöſung des Phlorrhizin mit Bleizucker gefällt, ſo erhält man ein Salz, in dem die 6 At. Kryſtallwaſſer durch 6 At. Bleioxyd erſetzt ſind. Das kryſtalliſirte Phlorrhizin abſorbirt 10—12 Proc. Ammoniakgas, die Verbindung nimmt in feuchter Luft viel Sauerſtoff auf, indem ſie von hellgelb in orange, purpurroth und blau übergeht, dann aber durch dieſelben Agentien leicht weiter zerſetzt wird. Der blaue Körper iſt die Ammoniakverbindung eines neuen, Phloridzein genannten Körpers.

Digitized by Google

Das vorerwähnte Phloretin, welches durch den Einfluß verdünnter Säuren auf das Phlorrhizin gebildet wird, ist weiß, krystallinisch, von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser und Äther, sich aber in jedem Verhältniß in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure auflösend und daraus in glänzenden Körnern krystallisirend. Es verliert, einer Temperatur von 160 ausgesetzt, kein Wasser, schmilzt bei 180, wird aber bei höherer Temperatur gänzlich zersetzt. Von concentrirten Säuren wird es ohne Veränderung gelöst, durch Salpetersäure aber, gleich dem Phlorrhizin, in Phloretinsäure verwandelt. Von trocknem Ammoniakgas nimmt das Phloretin 14 Proc. auf, dabei schmelzend und Wärme entwickelnd, beim Erkalten aber wieder zu einer unkrystallinischen Substanz erstarrend, die an der Luft das Ammoniak allmählich verliert. Die Zusammensetzung des Phloretin wird durch die Formel C30 H30 O10 ausgedrückt. Addirt man hiezu die Elemente von 1 At. Traubenzucker C12 H28 O14, so hat man C42 H58 O24 = C42 H46 O18 + 6 Aq, dies ist die Formel des Phlorrhizin.

Die Phloretinsäure bildet sich, wie oben angegeben wurde, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phlorrhizin und Phloretin. Es ist wahrscheinlich, daß zuerst das Phlorrhizin in Traubenzucker und Phloretin zerlegt werde. Durch Zersetzung des Traubenzuckers entsteht Oxalsäure, Kohlensäure, und durch Einwirkung der Säure auf Phloretin, Phloretinsäure. Die Phloretinsäure wird dargestellt, wenn der dunkelrothe Körper, welcher nach Zersetzung des Phlorrhizin mittelst Salpetersäure sich abscheidet, mit Wasser ausgewaschen, in Kali gelöst und aus der alkalischen Lösung mittelst einer Säure gefällt wird. Sie besitzt eine flohbraune Farbe, ist sammetartig und nicht krystallisirbar. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien. Vitriolöl löst sie mit blutrother Farbe auf, durch concentrirte Salpetersäure wird sie beim anhaltenden Sieden in Oxalsäure und Kohlenstickstoffsäure verwandelt.

Phloridzein ist der, oben bei Phlorrhizin erwähnte, durch Einwirkung des Ammoniaks entstandene, Körper. Es wird erhalten, wenn man das Phlorrhizin feucht und auf mehrere flache Schalen vertheilt, unter eine Glocke bringt, worunter sich zugleich die Lösung eines Ammoniaksalzes befindet, aus der man durch hineingeworfenes Ätzkali nach Belieben Ammoniakgas entwickeln kann. Nach mehrtägiger Einwirkung ist das Phlorrhizin in einen dunkeln, fast schwarzblauen Syrup verwandelt, welcher aus Phloridzein-Ammoniak, freiem Ammoniak und unzersetztem Phlorrhizin besteht, zugleich entsteht auch eine braune Substanz, welche in Alkohol löslicher ist als Phloridzein Ammoniak. Zur Entfernung des freien Ammoniaks bringt man den dunklen Syrup im leeren Raum über Schwefelsäure, löst ihn dann in wenig Wasser und gießt die Flüssigkeit in viel Alkohol, wodurch das Phloridzein-Ammoniak als schön blaues Pulver gefällt wird, während das unveränderte Phlorrhizin aufgelöst bleibt. Man kocht den Niederschlag mit absolutem Alkohol, löst ihn in möglichst wenig Wasser und fällt daraus das

Digitized by Google

Phloridzein durch mit Essigsäure sauer gemachtem Alkohol, von dem man nicht mehr zusetzen darf, als gerade zur Fällung nöthig ist, und wascht dasselbe mit absolutem Alkohol gut aus.

Das Phloridzein ist nicht krystallisirbar, besitzt in Masse das Ansehen eines rothen Harzes mit glänzendem Bruch, von dem dünne Splitter durchsichtig sind, von der Farbe des Sandelholzes. Als Pulver ist es nicht so dunkel, sondern mehr dem Orcein ähnlich. Es besitzt einen schwach bittern Geschmack, ist nicht schmelzbar und kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Kochendes Wasser löst es mit rother Farbe. Alkohol, Holzgeist und Äther lösen kaum Spuren davon. Chlor zersetzt es augenblicklich. Auch durch Alkalien wird es zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf. Concentrirte, mit Ausnahme der Salpetersäure, lösen es mit blutrother Farbe auf. Das Phloridzein entsteht aus dem Phlorrhizin, indem dieses 2 Äq. Ammoniak und 8 At. Sauerstoff aufnimmt, während 6 At. Wasser aus der Verbindung austreten. Das aus dem blauen Syrup durch Alkohol gefällte Phloridzein-Ammoniak, welches ein Äq. Ammoniak enthält, ist blau, unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Äther, aber sehr leicht löslich in kaltem Wasser, demselben eine prachtvolle blaue Farbe ertheilend. Wird die Auflösung erhitzt, so entweicht Ammoniak, und es fällt Phlorrhizin zu Boden. Wird die Lösung des Phloridzein-Ammoniaks mit desoxydirenden Substanzen zusammengebracht, so verliert es augenblicklich, gerade wie Indigblau, seine Farbe, indem es zu einer farblosen Masse reduzirt wird, die an der Luft ihre blaue Farbe wieder erhält. Thonerde verbindet sich mit dem Phloridzein zu einem blauen Körper unter Abscheidung von Ammoniak; Silbersalpeter und Bleizucker fällen das Phloridzein-Ammoniak mit blauer Farbe.

Phosphor. 2. B. S. 351. 983. Zur Darstellung des Phosphors im Kleinen gibt Wöhler folgende Vorschrift: Man vermischt Beinschwarz, d. h. Pulver von verkohlten Knochen, die ein inniges Gemenge von Kohle mit phosphorsaurem Kalk sind, mit feinem Quarzsand und noch etwas Kohlenpulver, und setzt das Gemenge in feuerfesten thönernen Cylindern einer sehr hohen Temperatur aus. An die Mündung des Cylinders ist ein gebogenes kupfernes Rohr angebracht, welches mit dem andern Schenkel in ein Gefäß mit Wasser taucht. Diese Operation gründet sich darauf, daß die Kohle, wiewohl sie für sich nicht den phosphorsauren Kalk zu zersetzen vermag, dies doch bei Gegenwart der Kieselerde bewirkt, die sich mit der Kalkerde zu verbinden strebt. Da nun die Phosphorsäure nicht mehr durch die Vereinigungskraft dieser letztern vor der Einwirkung der Kohle bewahrt ist, so entstehen Kohlenoxydgas und Phosphor, die entweichen, und eine Verbindung von Kieselerde (die als Säure wirkt) mit Kalkerde, die zurückbleibt.

Phosphorpulver. Die im 2. B. S. 359 angegebene Zertheilung des Phosphors mittelst Urin ist dem Harnstoff zuzuschreiben, der diese Wirkung auf den Phosphor ausübt. Hat man daher Phosphor für medizinische Zwecke in ein feines Pulver zu verwandeln, so gestattet die Anwendung des

Digitized by Google

gereinigten Harnstoffs einen Ausweg, das Eckelhafte zu vermeiden, was der Gebrauch des Harns mit sich führt.

Farbloser Phosphor. (Zusatz zu 2. B. S. 356.) Um den gewöhnlichen gelben oder rothen undurchsichtigen Phosphor farblos und durchsichtig wie Glas zu machen, braucht man ihn nur in einer concentrirten und mit Schwefelsäure versetzten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu schmelzen. Um die Berührung zu befördern, verschließt man das Gefäß und schüttelt es heftig, bis sich der Phosphor in feine Kügelchen vertheilt hat, die sich in der Ruhe bald wieder vereinigen. Gewöhnlich bleibt er dann bekanntlich auch nach dem Erkalten flüssig; aber sobald man ihn mit irgend einem Körper berührt, erstarrt er (Annal. d. Ch. u. Pharm. 45. S. 249).

Bei der Aufbewahrung des Phosphors unter Wasser bedeckt sich derselbe im Tages- oder Sonnenlicht allmählich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde (2. B. S. 358). Die Dicke dieses Überzugs nimmt aber nur langsam zu, so daß viele Jahre vergehen, ehe die Veränderung in die Mitte gedrungen ist. Nach Böttger geht aber diese Veränderung weit schneller vor sich, wenn man den Phosphor in einer verschlossenen Flasche geschmolzen unter Wasser erhält, bei einer Temperatur, die nicht + 40° übersteigt. Die sich bildende Haut, welche die Fortsetzung der Veränderung verhindert, berührt man mit einem reinen Eisendrath, wodurch dieselbe sogleich zerspringt und die Theile davon sich von dem Phosphor ablösen, und fährt man mit dieser Behandlung so lange fort als noch unveränderter Phosphor übrig ist, so läßt sich in kurzer Zeit eine bedeutende Menge von diesem weißen Körper darstellen. Dieser milchweiße und völlig undurchsichtige Phosphor gleicht, wenn man die Masse zusammengedrückt und das Wasser ausgepreßt hat, dem weißen Wachs, raucht an der Luft und leuchtet wie gewöhnlicher Phosphor. Man hielt diesen weißen Phosphor für eine Verbindung des Phosphors mit Wasser, für ein Phosphorhydrat. Da er aber, wie Rose gezeigt hat, im luftleeren Raum über Schwefelsäure alles Wasser, das er enthält, verlieren kann, ohne dabei seine Eigenschaften zu verändern, so ist er nur von anderer Aggregation als der durchsichtige Phosphor (s. 2. B. S. 358), wobei er schwerer schmelzbarer geworden ist, als vorher. Er schmilzt unter Wasser bei + 45° und geht dabei in seinen gewöhnlichen durchsichtigen Zustand zurück. Das Wasser, in welchem Phosphor aufbewahrt wird, nimmt einen säuerlichen Geschmack an und besitzt die sonderbare Eigenschaft, daß es in einer wohl verkorkten Flasche leuchtet, so oft es darin umgeschüttelt wird. Wenn man aus schwarzem Papier eine Figur ausschneidet und diese dann auf eine solche Flasche klebt, so erscheint im Dunkeln eine leuchtende Figur, wenn die Flasche geschüttelt wird. Wenn man den Propf öffnet, so verschwindet das Leuchtungsvermögen des Wassers augenblicklich und kehrt erst dann wieder zurück, wenn die Flasche wieder eine Zeit lang verschlossen gestanden hatte.

Wie S. 356 angeführt wurde, leuchtet der Phosphor im Dunkeln. Diese Eigenschaft, im Dunkeln ein schwaches Licht zu verbreiten, welches

Digitized by Google

hinreicht, gesehen zu werden, aber zu schwach ist, zu erleuchten, hat man als eine Folge von einer schwachen Verbrennung erklärt. Aber die Oxydation des Phosphors kann hier nicht die Ursache der Lichtentwicklung seyn, denn das Licht, welches sich bei seinen Oxydationen entwickelt, besteht in einer Hervorbringung von Wärme, die sich öfters bis zur Feuererscheinung steigert. Hier ist dies aber nicht der Fall; wenn bei diesem Lichtphänomen, als Folge der Bindung von Sauerstoff, etwas Wärme entwickelt wird, so ist sie so gering, daß die Temperatur des Phosphors, wenn die kalte Luft freien Zutritt hat, dadurch nicht auf eine bemerkenswerthe Weise erhöht wird. Hält man ein Stückchen Phosphor in der Luft, so sieht man, daß es sich mit einem schwachen weißen Rauch umgiebt, und bringt man es dann an einen dunklen Ort, so sieht man, daß es der Rauch ist, welcher leuchtet. Hier findet also ganz dasselbe statt, wie wenn Schwefel im Dunkeln an einen heißen Ziegelstein gestrichen wird, der nicht heiß genug ist, um ihn zu entzünden. Es ist in beiden Fällen eine Verdunstung, welche von einem Licht-Phänomen begleitet wird. Nur oxydirt sich der Phosphordampf dabei, wodurch eine geringe Temperaturerhöhung entsteht. Daß übrigens die Ursache der Lichtentwicklung ganz getrennt ist von der Ursache der Wärmeentwicklung, welche von der Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff abhängt, ergibt sich daraus, daß der Phosphor in Stickgas und in Wasserstoffgas, welche keinen Sauerstoff enthalten, leuchtet, sowie auch im luftleeren Raum, selbst über Quecksilber im Barometer. Dieses Leuchten dauert so lange fort, bis der Raum so viel gasförmigen Phosphor enthält, als dem Verdunstungsvermögen des Phosphors bei der Temperatur entspricht. Hat er bei einer niedrigen Temperatur zu leuchten aufgehört, so fängt er zu leuchten wieder an, wenn man die Temperatur langsam erhöht. Aber beim Leuchten des Phosphors finden noch viele, bis jetzt nicht zu erklärenden Sonderbarkeiten statt. So leuchtet er in gewissen Gasarten, am besten von allen in Stickgas; dagegen leuchtet er nicht in andern Gasen, und gewisse gasförmige Körper unterbrechen sehr plötzlich sein Leuchtvermögen, wenn man sie, auch in geringer Quantität, den Gasarten beimengt, in welchen er leuchtet. So leuchtet der Phosphor nicht in einer Luft, welche Äther, Naphtha, Terpentinöl, Schwefelwasserstoffgas, ölbildendes Glas, Chlor, Schwefelwasserstoff, Kreosot, Eupion, schweflige Säure ꝛc. in geringer Menge als Dunst enthält (s. Berz. Lehrb. d. Chemie. 5. Aufl. S. 195.)

Es ist im 2. B. S. 356 Erwähnung geschehen, daß der Phosphor nicht selten mit Arsen verunreinigt vorkommt. Wenn nämlich Vitriolöl durch Verbrennen von arsenhaltigen Schwefel bereitet wurde, so hält es arsenige Säure, welche sich beim Zersetzen der Beimasche durch dasselbe der erhaltenen Phosphorsäure beimischt, und aus welcher bei der Destillation mit Kohle das Arsen reduzirt wird. Wittstock (Berl. Jahrbuch 32; 2. 125) fand in einer Phosphorsorte 0,76 Proc. Arsen. Ein solcher Phosphor gleicht in Zähigkeit und Farbe dem reinen, aber die von der weißen Kruste befreite Oberfläche ist rauchgelb, während das Innere die blaßgelbe Farbe des reinen

Digitized by Google

Phosphors besitzt. Durch Destillation läßt er sich nicht reinigen, das Arsen geht mit über. Er löst sich gleich diesem völlig in Schwefelkohlenstoff, aber die Lösung gibt bald einen rothen Satz, aus Schwefelarsen und Phosphoroxyd bestehend. Dem Wasser, unter welchem solcher Phosphor längere Zeit liegt, theilt er arsenige Säure mit. Digerirt man ihn eine halbe Stunde mit 2 Salpetersäure von 1,1 spez. Gew., so nimmt diese das meiste Arsen auf, welches dann leicht durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann; aber erst, wenn man ihn mit öfters erneuerten Mengen verdünnter Salpetersäure so lange digerirt, bis blos $\frac{1}{3}$ übrig ist, zeigt er sich völlig von Arsen befreit. — Dampft man die Lösung eines solchen Phosphors in verdünnter Salpetersäure ab, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration, unter vollständiger Ausscheidung des Arsens in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch die vorhandene phosphorige Säure und den bei ihrem Erhitzen entwickelten Phosphorwasserstoff reduzirt.

Phosphoroxyd. Zusatz zu S. 359 und 984 2. B. Es läßt sich auf verschiedene Weise, wie am angeführten Ort angegeben worden, erhalten. Von anhängendem Phosphor kann man es nach Böttgers Angabe durch Digestion mit Schwefelwasserstoff reinigen oder nach Bengiesser durch Kochen mit einer Auflösung von jodsaurem Natrum, zu welcher eine zur Sättigung des Natrums passende Menge von Schwefelsäure gesetzt worden ist. Es bildet sich dadurch auch Phosphoroxyd auf Kosten des eingemengten Phosphors; das Oxyd wird dann gewaschen, zuerst mit alkalihaltigem und dann mit reinem siedenden Wasser, und getrocknet. Das durch Verbrennen des Phosphors dargestellte Oxyd kann nicht mit Alkalien verbunden werden. Wird das auf andern Wegen erhaltene Oxyd, sowie auch das Phosphoroxydhydrat, mit einer schwachen Lösung von Ätzalkalien oder Ammoniak übergossen, so vereinigt es sich damit zu einer schwarzen, im Wasser nur wenig löslichen Masse; die Auflösung schwärzt aber Kupfersalze und zersetzt sich bald in phosphorsaures Alkali und Wasserstoffgas, etwas Phosphoroxydhydrat bleibt ungelöst zurück. Wird das Phosphoroxyd bis zu 300 erhitzt, so verliert es die Eigenschaft, sich mit Alkalien zu verbinden.

Das im 2. B. S. 984 erwähnte phosphorsaure Phosphoroxyd, welches sich bei der dort beschriebenen Darstellung des Phosphoroxydhydrats auf den Phosphorstangen absetzt, läßt sich rein erhalten, wenn man daraus mit wasserfreiem Äther die freie Phosphorsäure auszieht, es dann in absolutem Alkohol auflöst, die Auflösung mit wasserfreiem Äther präcipitirt, den Niederschlag auf einem Filter mit Äther auswascht und dann im luftleeren Raum über Vitriolöl trocknet. Es bildet dann eine amorphe Masse, die sich leicht zu Pulver reiben läßt und sich mit gelber Farbe in Alkohol und Wasser löst. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich in Phosphorsäure, die in der Lösung zurückbleibt, und in Oxydhydrat, welches daraus niederfällt. Wird die frisch bereitete Lösung mit Alkali gesättigt, so färbt sie sich braun, ohne daß Phosphoroxydkali daraus niederfällt, erhitzt man aber dann die Flüssigkeit, so schlägt sich das letztere mit schwarzer Farbe daraus nieder.

Digitized by Google

Unterphosphorige Säure P_2O (1. B. S. 191) wird erhalten, wenn man Barytlösung mit Phosphor kocht, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in unterphosphorige Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers Phosphorwasserstoffgas bildet, welches entweicht, indem die unterphosphorige Säure mit der Baryterde eine leicht auflösliche Verbindung eingeht. Man zersetzt das unterphosphorsaure Salz durch die entsprechende Menge Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit, welche die unterphosphorige Säure gelöst enthält, von dem erzeugten Schwerspath ab und concentrirt sie durch vorsichtiges Verdunsten bis zur Stärke eines Syrups. Sie reduzirt die Oxyde der edlen Metalle und bildet mit den Basen, außer Bleioxyd, lösliche Salze, die beim Glühen unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas zersetzt werden.

Phosphor und Wasserstoff. 2. B. S. 361. Die feste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff, das Phosphorhydrür, scheidet sich aus dem Phosphorwasserstoffgas ab, wenn man zu demselben einige Blasen eines Gemenges aus Chlorgas und kohlensaurem Gas nach einander treten läßt. Das kohlensaure Gas wird nur deshalb zugesetzt, um das Chlorgas zu verdünnen, weil letzteres in nicht verdünntem Zustand sich sonst sowohl mit dem Phosphor als auch mit dem Wasserstoff verbindet. Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff (die Salzsäure) bleibt in dem Wasser aufgelöst, der ganze Phosphorgehalt des Gases scheidet sich aber als Phosphorhydrür (?) ab.

Das nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas (2. B. S. 362) erhält man nach Rose auf eine leichte Weise durch Kochen von Phosphor mit Kalihydrat und Alkohol. Das selbstentzündliche Gas aber lehrt derselbe auf die Art darstellen, daß man in einer kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Retorte ein Gemeng von trocknem Kalihydrat mit kleinen Phosphorstückchen (letztere im Überschuß) zuerst mit kochendem Wasser und dann mit einer kleinen Lampe erwärmt. Die Verschiedenheit der beiden Phosphorwasserstoffgase liegt offenbar, da ihre Zusammensetzung eine und dieselbe ist, in dem ungleichen, allotropischen Zustand des darin enthaltenen Phosphors. Auf diesen Zustand wirken mehrere verschiedene Umstände ein; einige, die es selbstentzündlich machen, wenn es dies nicht ist; andere, welche diese Eigenschaft vernichten, wenn es sie besitzt (s. 2. B. S. 362), und es ist merkwürdig, daß die Umstände, welche das Leuchten oder die Entzündlichkeit des freien Phosphors in der Luft vermehren, dazu beitragen, das Gas selbstentzündlich zu machen, während die, welche das Leuchten des Phosphors in der freien Luft verhindern, oder seiner Oxydation darin entgegen wirken, auch eine ähnliche Einwirkung auf seine gasförmige Verbindung mit Wasserstoff ausüben. Das selbstentzündliche Gas verliert, wenn es nach Rose lange über Quecksilber steht, seine Selbstentzündlichkeit, ohne daß es dabei Phosphor absetzt, oder sein Volumen ändert, es muß aber von dem Aufsammeln durch eine abgekühlte Rohre geleitet

Digitized by Google

werden, worin es allen in ihm abgedunsteten Phosphor absetzen kann. Auf der andern Seite wird das nicht selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren zuweilen selbstentzündlich, besonders wenn es eine größere Menge atmosphärischer Luft enthielt, womit es nach einiger Zeit gewöhnlich von selbst explodirt. — Im 2. B. S. 564 wurde erwähnt, daß mehrere Chlorverbindungen, sowie die Brom- und Jodwasserstoffsäure die Eigenschaft haben, das Phosphorwasserstoffgas zu absorbiren. Alle diese Körper nehmen, auf gleiche Quantitäten, auch gleiche Volumina der beiden Modifikationen von Phosphorwasserstoff auf. Kommen diese Phosphorwasserstoffverbindungen mit Wasser in Berührung, so entweicht das Gas, welches nun seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, es mag nun die selbstentzündliche oder die andere Modifikation gewesen seyn, die absorbirt war. Wird dagegen eine solche Verbindung mit Salmiakgeist übergossen, so entweicht das Gas selbstentzündlich, auch dann, wenn die Chlorverbindung die nichtselbstentzündliche Modifikation absorbirt hatte. Daß sich das Phosphorwasserstoffgas zuweilen bei der Fäulniß todter Thiere aus gewissen phosphorhaltigen Organen ihres Körpers erzeugen kann, hat man schon längst vermuthet, ohne jedoch einen direkten Beweis für diese Meinung aufstellen zu können. Walchner (s. Annal. d. Chem. u. Pharmac. XLI. S. 349) beobachtete nun aber neuerdings, daß aus einem Brunnen in Karlsruhe, dessen Boden gänzlich mit Conferva rivularis überkleidet war und in welchem, wegen der Nähe des Fischmarktes, öfters einzelne absterbende oder todte Fische geworfen werden, einzelne farblose Luftblasen in Zwischenräumen von 2—3 Minuten aufstiegen, welche sich an der Luft mit einen kleinen Knall von selbst entzündeten, mit helleuchtender Flamme abbrannten und den eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch nach faulen Fischen verbreiteten, also nichts anders waren, als selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Man hat auch vermuthet, daß die sogenannten Irrlichter, eine Art schwach leuchtender beweglicher Flammen, welche sich in Sommernächten zuweilen nahe auf der Erdoberfläche in gewissen, besonders sehr feuchten Gegenden zeigen, von einer Entwicklung dieser Gasart herrühren. Aber dieser Vermuthung wird dadurch widersprochen, daß das Phosphorwasserstoffgas mit einer stark leuchtenden Flamme verbrennt. Diese Irrlichter dauern oft mehrere Minuten lang fort, und es ist dabei kein Geruch nach Phosphorwasserstoffgas wahrgenommen worden. Was sie eigentlich sind, ist noch ganz unbekannt. Der Phosphor kann auch als Bestandtheil in organische Verbindungen eingehen und Zeise hat dergleichen neue organische Phosphorverbindungen dargestellt (s. Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI. S. 27).

Platina. 2. B. S. 390. In der Methode, das Eisen schmiedbar zu machen, hat Jacquelin (Annal. de Ch. et de Phys. LXXIV. S. 217) folgende Veränderung angebracht: Man fällt die Platinlösung mit einer gemischten Lösung von 25 Th. Chlorkalium und 36 Th. Chlorammonium, wodurch 100 Th. aufgelösten Platins gefällt werden können. Die gemischten Doppelsalze werden aufgesammelt, die Mutterlauge abgewaschen, die Salze

Digitized by Google

wohl ausgetrocknet und in einem Platingefäß auf die Weise erhitzt, daß sie portionenweise eingetragen werden, und man erst eine neue Portion einträgt, wenn die vorhergehende Portion bereits zugesetzt ist; nachdem alles eingetragen ist, wird 15 bis 20 Minuten lang starkes Glühen unterhalten. Dann wird die Masse herausgenommen, mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, um daraus Chlorkalium und vielleicht eingemischtes Eisenoxyd aufzulösen, und die letzten Spuren von Chlorkalium mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Darauf wird die Masse geglüht, in die Form gepreßt, geglüht und in der Form zusammengeschlagen. Dies wird ein paar Mal wiederholt, bevor man es ausschmiedet. Der Zweck der Anwendung von Chlorplatinkalium ist, daß sich das Chlorkalium überall zwischen die durch Glühen reduzirten Platintheile legt, wodurch das Zusammenhaften derselben verhindert wird, was beim Platinsalmiak niemals vermieden werden kann, weshalb man dazu so viele Sorgfalt anwenden muß, um den Platinschwamm in Wasser zu zerreiben und die zusammengeschweißten Theile zu trennen, indem man sonst niemals ein nach dem Schmieden und starken Glühen richtig von Blasen freies Platin bekommt. Jacquelin beobachtete auch an dem Platin, welches sich aus Chlorplatinkalium abgesetzt hatte, Spuren von Krystallisation, wenn dasselbe in höherer Temperatur langsam in metallisches Platin und geschmolzenes Chlorkalium zersetzt worden ist.

Platinschwamm. 2. B. S. 392. Es ist am angeführten Ort bemerkt worden, daß durch Schwefelwasserstoffgas die Zündkraft des Platinschwamms gänzlich vernichtet wird. Da nun die im Handel vorkommende rauchende Schwefelsäure, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, schweflige Säure entwickelt, letztern aber durch Wasserstoff im Status nascens größtentheils in Schwefelwasserstoffgas übergeführt wird, so muß bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure zur Füllung der Zündmaschinen auch die Zündkraft des Platinschwamms in jenem Feuerzeuge so geschwächt werden, daß dieser solche in kurzer Zeit ganz verliert. Da die englische Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser keine schweflige Säure entwickelt, so ist sich auch nur dieser zur Füllung der Zündmaschinen zu bedienen.

Platinschwarz. 2. B. S. 394. Man erhielt nach Parisot das Platin in feinzertheilten Zustand, als Platinschwarz nach einem sehr einfachen Verfahren auf die Weise, daß man die unlöslichen Verbindungen von Platinchlorid mit Chlorammonium mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und in das Gemisch ein Stück reines Zink einsetzt. Nach nicht sehr langer Zeit ist das Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers reduzirt, welches zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen wird. Die Feinheit dieses Pulvers hängt natürlich von der Feinheit der Theile der angewandten Platinsalze ab, welche deshalb vor der Reduktion zum feinsten Pulver zu zerreiben sind.

Platinoxyd. 2. B. S. 397. Berzelius stellt das Platinoxyd auf die am erwähnten Ort angegebene Weise aus salpetersaurem Platinoxyd dar, welches er sich durch Zersetzung von schwefelsaurem Platinoxyd mit

Digitized by Google

salpetersaurem Baryt verschafft. Wittstein (Buchners Rep. 24. S. 45) gibt zur Bereitung des Platinoxyds folgende Vorschrift: Man löst ein bestimmtes Gewicht Platin in Königswasser auf, setzt für jedes aufgelöste Atomgewicht Platin 2 Atomgewichte Schwefelsäure hinzu (auf 24 Th. Platin 23 Th. Säure) und verdunstet die Lösung bis zur Trockne, gegen das Ende unter beständigem Umrühren, so lange noch ein Geruch nach Salzsäure oder Salpetersäure bemerkt wird. Der schwarze pulverförmige Rückstand, welcher nun hauptsächlich aus schwefelsaurem Platinoxyd besteht, wird in Wasser aufgelöst, aus der Lösung die Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus derselben das aufgelöste Platinoxyd durch Digestion mit 2 Atomgewichten reiner Kalkerde gefällt, darauf mit concentrirter Essigsäure digerirt, um einen Rückhalt von Kalkerde auszuziehen, und dann mit verdünnter Essigsäure so lange gewaschen, als das Durchgehende noch von Oxalsäure getrübt wird. Das so gereinigte Platinoxyd bildet nach dem Trocknen ein umbrabraunes Pulver, ohne einen Stich ins Röthliche und besteht aus 1 Atom Platinoxyd und 2 Atom Wasser, ist demnach ein Bihydrat, in welchem der Sauerstoff des Wassers eben so viel beträgt als der Sauerstoff des Oxyds. Beim Erhitzen wird es explodirend zersetzt, wobei Sauerstoffgas und Wasser weggehen, und fein zertheiltes Platinpulver zurückbleibt, von dem ein Theil bei der Explosion umhergeworfen wird. Man wendet das Platinoxyd zum Emailliren an, zu welchem Zweck es aber, den Erfahrungen von Wittstein zufolge, durch den billigern Platinsalmiak ersetzt werden kann. Die von Gros dargestellten Platinsalze (2. B. S. 987) konnten betrachtet werden als Verbindungen von 1 Atom eines Ammoniumoxydsalzes mit 1 Atom Platinchlorüramid. Reiset hat gefunden, daß das Platinchlorür-Ammoniak, das von Magnus entdeckte grüne Salz (s. 2. B. S. 986), wenn es sehr lange mit Ätzammoniakflüssigkeit gekocht, und das Ammoniak dabei zuweilen ersetzt wird, sich zuletzt vollkommen auflöst und daß aus der Flüssigkeit nach hinreichender Concentrirung die Verbindung auskrystallisirt. Sie ist in Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar, sie zersetzt sich bei + 250° in Ammoniak, Salmiak und metallisches Platin. Sie besteht aus $Pt Cl_2 + 2 N_2 H_6$. Reiset betrachtet sie als das Radikal von Gros's Salzen und gibt an, daß diese entstehen, wenn sich dieser Körper mit 1 Atom Sauerstoff verbindet, zu $Pt Cl_2, N_4 H_{12} O$; welches in diesen Salzen mit der Säure zusammentritt, denn wenn es sich mit Salpetersäure verbindet, so entwickelt sich ein wenig Stickoxydgas und das salpetersaure Salz schießt darauf an, und Chlorgas in die Lösung dieses Körpers geleitet, verbindet sich damit zu der Gros'schen Chlorverbindung.

Aus der Lösung des eben beschriebenen Körpers wird durch Zusatz von Silbersalpeter oder schwefelsaurem Silber reines Chlorsilber ausgefällt und aus der verdünnten Lösung schießt, wenn kein Überschuß von Silbersalz hinzugekommen war, ein Salz an, welches in dem einen Fall aus $Pt O, N_4 H_{12}, H_2 O, N_2 O_5$ und in dem andern Fall aus demselben basischen Körper,

Digitized by Google

verbunden mit Schwefelsäure, besteht. Scheidet man aus dem schwefelsauren Salz durch Barytlösung die Schwefelsäure ab, so erhält man die Basis frei in der Flüssigkeit, aus der sie durch Verdunstung krystallisirt dargestellt werden kann. Sie besteht aus PtO + 2 N2 H6 + H2 O. Beim Erhitzen dieser Krystalle geht das Wasser weg und PtO + 2 N2 H6 bleibt zurück. Dieser Körper ist basischer wie Ammoniak, kaustisch, fast wie Natrumhydrat und zieht aus der Luft schnell Kohlensäure an. Er bildet mit allen Säuren Salze, aber er nimmt zur Bildung eines neutralen Salzes nur 1 Atom Säure auf, wiewohl er auch saure Salze bilden kann. Mit Alkalien gekocht, verliert er kein Ammoniak. Es scheint in die Augen fallend, daß in dieser Salzbasis nur das eine der darin enthaltenen Ammoniak-Äquivalente hier als Salzbasis wirkt, d. h. mit Wasserstoffsäuren Ammonium und mit Sauerstoffsäuren Ammoniumoxyd bildet. Die krystallisirte kaustische Basis enthält 1 At. chemisch gebundenes Wasser, was beweist, daß hier das Ammoniumoxyd sich in einen von Säuren ungebundenen Zustande erhält, woraus sich dann seine Eigenschaft, kaustischer als Ammoniak zu seyn, leicht erklärt. Das andere Ammoniak-Äquivalent ist mit dem Platinoxydul verbunden, welches hier der eigentlichen Basis in ihre Verbindungen folgt. Diese Salze bestehen also aus einem Ammoniaksalz, unabscheidbar verbunden mit Platinoxydul-Ammoniak, PtO, N2 H6, welches durch stärkere Basen zugleich mit der Basis von der Säure abgeschieden wird.

Die Basis in Gros's Salzen ist ebenfalls eine ganz ähnliche, aber der fremde, von dem Ammoniumoxyd untrennbare Körper muß hier Platinchlorür-Amid seyn. Kane will diese Basis isolirt dargestellt haben (Berz. Jahresb. 21).

Das Platinchlorid geht mit Stickstofforyd eine Verbindung ein, die erhalten wird, wenn man eingetrocknetes Platinchlorid mit einem großen Überschuß von Königswasser versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt und zwischen Löschpapier trocknet. Derselbe, ein gelbes, an der Luft zerfließliches Pulver darstellend, zersetzt sich beim Auflösen in Wasser unter Entwicklung von Stickstofforyd in eine stark sauer reagirende Flüssigkeit (Berz. Jahrbuch 21. S. 138.)

Ein Doppelsalz, bestehend aus schwefligsaurem Platinoxydul und schwefligsaurem Natrum, scheidet sich als ein voluminöser, fast farbloser Niederschlag ab, wenn man in eine Auflösung von Platinchlorid bis zur völligen Sättigung schweflige Säure leitet und dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrum neutralisirt. Ein anderes, aus schwefliger Säure, Platinoxydul und Ammoniak zusammengesetztes Salz in dicken, krystalliniſchen, weißen Flocken stellte Liebig dar, durch Sättigung einer Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, nachheriger Neutralisation der Flüssigkeit mit Ammoniak und Vermischen mit Alkohol (Annal. d. Chem. u. Pharm. 42. S. 316).

Cyanplatinkalium entsteht beim Schmelzen von Blutlaugensalz in Berührung mit Platin. Knopp (Annal. d. Chem. u. Pharm. 42. S. 110) hat ein neues, sehr merkwürdiges Platinsalz entdeckt, welches ein

Digitized by Google

Platindoppelcyanür mit Cyankalium ist. Es krystallisirt in feinen Prismen und ist durch seinen vollkommen kupferrothen Metallglanz ausgezeichnet, ganz wie metallisches Kupfer aussehend. Es ist in Wasser leicht und ohne Farbe löslich.

Zusatz zu 2. B. S. 987. Böttger führt die Platinirung auf nassem Wege mit dem Doppelsalz von Platinchlorid und Chlornatrium aus, dieses in verdünnter Lösung anwendend. Drei Eintauchungen sind hinreichend; nach jeder Eintauchung wird die Oberfläche mit Leinwand abgetrocknet, stark gerieben, mit geschlemmter Kreide geputzt und dann erst wieder eingesetzt.

Plumbum. 2. B. S. 988. Blei will Dévergie im normalen menschlichen Körper gefunden haben (B. Rep. 30. S. 247). Gediegen Blei ist von Austin bei Kenmare in der Grafschaft Kerry in Irland in Kohlenkalkstein in geringer Menge und später in größerer Quantität in derselben Formation bei Bristol entdeckt worden.

Bleioxydul. Zusatz zu 2. B. S. 414. Erhitzt man nach Pelouze (Ann. d. Chem. u. Pharm. 42. S. 209) das kleesaure Blei in einer Retorte, die im Sandbad liegt, so beobachten die sich entwickelnden Gasarten, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, beständig das Verhältniß von 3 : 1, welches beim Erhitzen des Salzes über Kohlenfeuer oder der Alkohollampe nicht der Fall ist, wo die Gase fortwährend variiren, was auf eine verwickeltere Zersetzung hindeutet. Das Bleioxydul ist, wenn bei seiner Bereitung alle Luft abgehalten wurde, eine ganz bestimmte Verbindung Pb_2O. Es ist dunkelschwarz, bald matt, bald schwach sammtartig; es enthält kein metallisches Blei und ebensowenig Oxyd. Nur ein bei zu hoher Temperatur dargestelltes Produkt enthält metallisches Blei beigemengt. Säuren bilden mit dem Oxydul keine eigenthümlichen Salze; sie zersetzen es in fein zertheiltes metallisches Blei und in gewöhnliches Oxyd, mit dem sie sich vereinigen. Alkalien verhalten sich auf dieselbe Weise. Selbst Bleisalpeter verwandelt es in Oxyd und in Metall. Mit Wasser gemengt, erwärmt es sich bei Zutritt der Luft, Sauerstoff rasch absorbirend, in Bleioxydhydrat. In dunkler Rothglühhitze zersetzt es sich in ein Gemeng von Metall und Oxyd.

Bleioxyd. Zusatz zu 2. B. S. 103. Nach Mitscherlich (Pogg. Annal. XLIX. S. 403) sondert sich das Bleioxyd aus einer heißen concentrirten Auflösung in Kalilauge beim Erkalten theils in gelblichen, theils in rothen Blättchen ab. Die gelben Blättchen sind den gelben Schuppen von Bleiglätte vollkommen ähnlich. Die rothen Blättchen enthalten jedoch keine Mennige, indem sie sich in Salpetersäure und Essigsäure ohne Gasentwicklung auflösen. Die gelbe Glätte wird eben so roth, wenn man sie erhitzt, aber beim Erkalten wieder gelb. Die auf nassem Wege bereitete rothe Glätte erhält sich ohne Veränderung, wenn man sie aber erhitzt, so wird sie beim Erkalten gelb, davon herrührend, daß die verschiedene Lage der Moleküle, welche die rothe Farbe verursacht, sich beim Erkalten verändert.

Calvert (pharm. Centralbl. 1843 S. 374) beschreibt eine isomerische

Digitized by Google

Modifikation des Bleioxyds, die erhalten wird, wenn man Ätznatrumlauge von 40—45 mit Bleioxydhydrat sättigt und dann erkalten läßt, wo das Bleioxyd in rosenrothen Würfeln krystallisirt, welche bei 400° anschwellen, schwarz werden, decrepitiren und ungefähr 0,1 Proc. Wasser verlieren, im Kirschrothglühen aber schwefelgelb werden. Diese Form des Bleioxyds ist in Salpetersäure schwer löslich. Sie gibt ein orangegelbes Pulver und enthält 7,17 Proc. Sauerstoff. Schmilzt man festes Ätznatrum und wirft Bleioxydhydrat darauf, so wird dieses sogleich roth, sich in eine amorphe mennigrothe Masse verwandelnd, welche in Säuren leichtlöslich ist. Bei 3—400° wird sie braun, dann gelb. Aus dieser Form läßt sich das hygrometrische Wasser sehr schwer ganz entfernen. Kalilauge von 45° B. gibt dasselbe Resultat mit Bleioxydhydrat im Überschuß, wie geschmolzenes Ätznatrum. Eine dritte, schon von Mitscherlich bemerkte isomerische Modifikation des Bleioxyds erhält man durch Sättigung von Kalilauge mit Bleioxydhydrat.

Bleioxydhydrat wird, wie schon im 2. B. S. 416 angeführt wurde, durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Ätzalkalien erhalten. Es verliert bei + 100 noch kein Wasser; aber in höherer Temperatur als + 100° gehen 5¾ Proc. Wasser davon weg.

Bleiglätte. 2. B. S. 417. Gewöhnlich wird die Bleiglätte als halbgeschmolzenes Bleioxyd betrachtet, dieß ist aber unrichtig, sie ist vollkommen geschmolzenes Bleioxyd. Eben so ist es ein Irrthum, das Bleiglas (2. B. S. 421) für bloßes Bleioxyd zu halten, denn letzteres erstarrt nach dem Schmelzen zu einer undurchsichtigen blättrigen Masse, sondern jenes ist ein Bleioxydsilikat. Die englische Bleiglätte ist an dem breitblättrig schuppigen Gefüge zu erkennen.

Rothes Bleioxyd, Mennige. 2. B. S. 419. Lévol (Annal. de Chem. et de Phys. LXXV. p. 108) hat einige neue Methoden zur Darstellung der Mennige beschrieben. Man erhitzt 4 Th. feingeriebenes Bleioxyd mit 1 Th. chlorsaurem Kali. Das Oxyd wird zuerst in Superoxyd verwandelt, welches aber beim Erhitzen bis zum dunkeln Rothglühen Sauerstoffgas entwickelt und sobald dessen Entwicklung beendigt ist, hat sich die Masse in Mennige verwandelt. Nach dem Auswaschen des Chlorkaliums wird die Mennige mit verdünnter Kalilauge gekocht, um etwa gebildetes Bleioxyd zu entfernen. Das darauf ausgewaschene Präparat ist ein feines Pulver, von schön rother, sich etwas in's Orange ziehender Farbe. — Nach einer andern Methode wird Mennige erhalten, wenn man Bleisuperoxyd mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kali kocht, bis sich ein ocher-rothes Pulver gebildet hat; gewöhnlich enthält es ein wenig Superoxyd, welches durch Digestion mit einer Lösung von Oxalsäure weggenommen wird, indem diese das Superoxyd zerstört und damit oxalsaures Bleioxyd bildet, welches mit Kalilauge ausgezogen wird. Diese Mennige ist dunkler roth, weil sie dichter ist, und sie zeigt hier und da krystallinische Theile. Die Zusammensetzung der Mennige wird durch die Formel 2 Pb O + Pb O2 ausgedrückt; sie ist keine selbstständige Oxydationsstufe, sondern eine Verbindung beider

Digitized by Google

Oxyde. Sie wird nicht wie das Oxyd durch Glühen mit chlorsaurem Kali in braunes Superoxyd verwandelt, auch nicht wie letzteres durch Oxalsäure zu Oxyd reduzirt.

Bleisuperoxyd, flohfarbiges Bleioxyd. 2. B. S. 421. Dieses Oxyd verhält sich nach Fremy wie eine wahre Säure, die sich mit allen Basen zu bestimmten, häufig krystallisirbaren Salzen vereinigen kann, welche nach der allgemeinen Formel Pb O2 MO zusammengesetzt sind. Fremy nennt daher die Verbindungen des Bleioxyds mit Metalloxyden Plombite, die des Bleisuperoxyds mit Basen Plombate oder bleisaure Salze. Letztere lassen sich nur auf trocknem Wege darstellen. Die Kali- und Natrum-Verbindung erhält man durch Erhitzen des Bleisuperoxyds (der Bleisäure) mit einem Überschuß dieser Alkalien im Silbertiegel. Man behandelt die Masse mit Wasser, wo die Flüssigkeit beim Verdampfen ganz deutliche Krystalle von bleisaurem Alkali absetzt. Diese Salze lassen sich auch durch Erhitzen von Bleioxyd mit dem Alkali darstellen. Von reinem Wasser werden sie zersetzt, die Flüssigkeit sich dunkelroth färbend, setzt Bleisäure ab; Säuren schlagen letztere aus den bleisauren Salzen ebenfalls nieder. Die Mennige ist demnach ein bleisaures Salz (bleisaures Bleioxyd). Wenn ein Metall die Fähigkeit hat, gleichzeitig ein Oxyd und eine Säure zu bilden, so entsteht bekanntlich fast immer eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd, wie z. B. chromsaures Chromoxyd ꝛc.

Nachtrag zu Plumbum sulphuricum. 2. B. S. 422 und oben S. 72. Kuhlmann hat dasselbe krystallisirt erhalten, als er, in der Absicht, eine vollständigere Condensation der in den Bleikammern gebildeten Schwefelsäure zu bewirken, die aus Schwefelsäure, salpetriger Säure und Wasser bestehenden Dämpfe aus den Kammern in große Kisten von Blei treten ließ. Das Blei der Condensationskasten bedeckte sich durch die Einwirkung der ätzenden Dämpfe, welche die Bedingungen zur Bildung einer großen Menge von Salpetersäure enthielten, schon nach einigen Tagen mit einer dicken Schichte von vollkommen in Nadeln und Schuppen krystallisirtem schwefelsauren Bleioxyd. Das schwefelsaure Blei löst sich leicht in einer Auflösung von neutralem weinsteinsaurem Ammoniak; ist die Auflösung concentrirt, so gesteht sie nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte, wie Kieselerde.

Es ist oben S. 72 erwähnt worden, daß sich in der englischen Schwefelsäure saures schwefelsaures Bleioxyd aufgelöst befindet. Die sich aus einer solchen Säure durch Stehen an der Luft ausscheidenden Krystalle sind neutrales Bleisalz. Das saure, schwefelsaure Bleioxyd unterscheidet sich von den andern sauren Salzen dadurch, daß es durch Wasser vollkommen als neutrales Salz abgeschieden wird. Schwefelsaures Bleioxyd löst sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 126) in einer concentrirten heißen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak reichlich auf. Beim Erkalten scheidet sich schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak in kleinen Krystallen aus. Dieses Doppelsalz wird am leichtesten erhalten, wenn man

Digitized by Google

Bleizucker durch überschüssige Schwefelsäure fällt, dann die Säure durch Ammoniak neutralisirt, durch Erhitzung die Auflösung des Niederschlags bewirkt und erkalten läßt. Die Krystalle sind klein, durchsichtig, glänzend. Wasser zerlegt sie in schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Ammoniak. In der Hitze sublimirt schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak.

Chlorblei. 2. B. S. 424. 989. Anthon (B. Repert. XXVI. S. 123) gibt zur Darstellung des Chlorbleis folgende Vorschrift: Ein beliebiges Gewicht von frisch bereiteter Bleiglätte wird mit dem vierten bis fünften Gewichtstheil derselben von Kochsalz unter Zusatz von Wasser so lange gerieben, bis das Gemeng weiß erscheint und sich nicht mehr verdickt. In diesem Zustand wird es 2 Tage stehen gelassen und dann ausgelaugt. Dem so erhaltenen viertel Chlorblei wird jetzt so viel Salzsäure zugesetzt, als zur Verwandlung in Chlorblei erforderlich ist, worauf es ausgewaschen und getrocknet wird.

Chromsaures Bleioxyd. 1. B. S. 606. Wird diese Verbindung für sich geglüht, so verliert die Säure darin einen Theil Sauerstoff, sich jedoch nicht ganz zu Chromoxyd reduzirend. Wird Chromoxyd mit mehr Bleioxyd, als zur Sättigung der Säure erforderlich gewesen seyn würde, genau vermischt und in Sauerstoff geglüht, so nimmt es dieselbe Quantität Sauerstoff auf, welche sich beim Glühen des Salzes nicht aus der Säure vertreiben läßt. Es entsteht also bei einem gewissen Zersetzungsgrade eine bestimmte Verbindung, die in höherer Temperatur beständig ist.

Bleicyanür erhält man durch Fällung eines Bleioxydsalzes mit Cyankalium als ein weißes Pulver, welches in starken Säuren, nicht aber in alkalischen Cyanmetallen auflöslich ist. Eisencyanblei (2. B. S. 424.)

Polychrom. Schillerstoff. 1. B. S. 705. Nach Minon wird die Roßkastanienrinde mit Alkohol von 80 ausgezogen, und der erhaltene Auszug durch Bleizucker gefällt. Aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, zur Syrupsdicke abgedampft und an einem kühlen Ort gestellt. Nach einigen Tagen erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche mit kaltem Wasser angerührt wird; das Flüssige wird dann durch Pressen vom Auskrystallisirten getrennt.

Primulin. In der Wurzel von Primula veris. Der wässerige Auszug der Wurzeln wird im Wasserbad zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand mit 90 Proc. Alkohol mehrmals ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird langsam verdunstet, wobei ein schmutzig weißer, körnig krystallinischer Niederschlag entsteht, dessen Ausscheidung durch Zusatz von etwas Äther sehr befördert wird. Der Niederschlag wird zwischen Papier gepreßt, dann in Alkohol gelöst, der Lösung etwas Bleiessig heiß zugesetzt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und durch Abdampfen das Primulin krystallisirt erhalten. Es bildet Nadeln, ist geruchlos, geschmack- und farblos, leicht in Wasser und verdünnten Alkohol löslich; unlöslich in

Digitized by Google

absolutem Alkohol und Äther. Es zeigt weder saure noch basische Reaktionen und gibt in der trocknen Destillation keine stickstoffhaltigen Produkte.

Protein. Formel: $N_{10} C_{40} H_{62} O_{12}$. Das Protein ist als die Grundlage des Eiweiß des Pflanzen- und Thierreichs, des Fibrins, Käsestoffs ꝛc. anzusehen, in welchen Stoffen es mit Schwefel, Phosphor und einigen Salzen verbunden ist. Rein soll es in den Austern enthalten seyn. Man stellt es aus den genannten Stoffen dadurch dar, daß man diese zunächst durch Wasser, Alkohol, Äther und endlich durch etwas Salzsäure von allen ihnen anhängenden löslichen Theilen befreit und dann in mäßig starker Ätzkalilauge bei 50° auflöst. Die Proteinlösung wird nun noch warm vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und das gefällte Protein so lange mit Wasser auf einem Filter ausgewaschen, als dasselbe noch etwas aufnimmt. Der von dem Alkali mitaufgelöste Schwefel entweicht bei der Sättigung mit Säure als Schwefelwasserstoffgas und der gleichfalls mitaufgelöste Phosphor bleibt, in Phosphorsäure verwandelt, mit dem Alkali verbunden.

Das Protein erscheint im feuchten Zustande als eine halbdurchscheinende, grauliche, gelatinöse, geruch- und geschmacklose Masse, die in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Beim Trocknen wird sie gelblich, hart und spröde und läßt sich zu einem bernsteingelben Pulver zerreiben, das aus der Luft schnell Wasser anzieht, es aber bei 100 wieder vollkommen verliert. In Wasser schwillt das getrocknete Protein nach und nach auf, wird gallertartig und erlangt seine frühern Eigenschaften wieder. Es schmilzt in der Hitze, sich dabei zersetzend, und die gewöhnlichen Produkte stickstoffhaltiger Körper liefernd; als Rückstand bleibt eine poröse Kohle, welche zwar schwierig, aber ohne etwas zu hinterlassen, verbrennt. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser wird ein Theil davon, aber mit veränderten Eigenschaften, gelöst. Das Ungelöste ist unverändertes Protein. Essigsäure und Phosphorsäure lösen das Protein bei jedem Concentrationsgrade auf, in den andern Mineralsäuren ist es, wenn sie verdünnt sind, ebenfalls mit Leichtigkeit löslich, Zusatz von concentrirten Säuren fällt aus dieser Lösung eine darin unlösliche Verbindung des Proteins mit der Säure. Aus den sauren Lösungen wird das Protein durch Blutlaugensalz, Eisencyanidkalium, Gerbsäure, sowie durch Neutralisation mit einem Alkali gefällt. Wird das Protein im feuchten Zustande sich selbst überlassen, so geht es nach einiger Zeit in Fäulniß über. Von concentrirter Salzsäure wird es mit indigblauer Farbe aufgelöst, beim Kochen nimmt diese Auflösung eine schwarze Farbe an. Wird das Protein mit Vitriolöl erhitzt, so wird es verkohlt. Wird es aber bei gewöhnlicher Temperatur in Vitriolöl nach und nach eingetragen, so entsteht eine Gallerte, die in Wasser sich zusammenzieht und nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol, Lakmus nicht röthet. Getrocknet besitzt diese Substanz, welche 8,34 Proc. Schwefelsäure enthält und von Mulder Proteinschwefelsäure genannt worden ist, eine blaßgelbe Farbe, läßt sich schwer pulvern und ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, aber löslich in Alkalien. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird das Protein purpurfarbig.

Digitized by Google

Wenn man Protein 24 Stunden lang in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Xanthoproteinsäure, Ammoniak, Oxalsäure oder Äpfelsäure, unter Entwicklung von Stickstoffgas.

Mit Alkalien und alkalischen Erden vereinigt sich das Protein zu Verbindungen, die sich im Wasser leicht lösen und durch Alkohol daraus gefällt werden. Die Verbindungen mit den Erden und schweren Metalloxyden sind unlöslich. Kocht man Protein mit einem Überschuß von Kali so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und sättigt die entstandene lichtbraune Lösung mit Schwefelsäure, so entwickelt sich viel Kohlensäure; erhitzt man darauf diese Flüssigkeit in einer Retorte, so geht viel Ameisensäure über. Dampft man die rückständige Flüssigkeit zur Trockenheit ab, und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt nur schwefelsaures Kali ungelöst und der Alkohol enthält daraus 3 Zersetzungsprodukte aufgelöst. Das eine, das Erythroprotid, setzt sich beim Erkalten des Alkohols in öligen Tropfen ab; ein zweites, Leucin, krystallisirt beim Erkalten des Alkohols, während in der Mutterlauge ein dritter Körper, Protid, nebst ameisensaurem Kali zurückbleibt. Das Erythroprotid ist von rother Farbe, in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und wird durch Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydsalze gefällt. Das Leucin, welches auch bei der Behandlung des Fleisches und Leims mit Schwefelsäure (1. B. S. 809) und mit Alkohol entsteht, ist am angeführten Ort näher beschrieben worden. Das Protid kann durch Bleiessig aus seiner Lösung gefällt und durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden werden. Es besitzt eine gelbe Farbe, läßt sich getrocknet leicht zu Pulver zerreiben und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Wird Chlorgas in mit Wasser vermischtes Eiweiß, oder in aufgelösten Kasstoff, oder in eine Auflösung von Fibrin in Ammoniak geleitet, so scheiden sich weiße Flocken ab, die nach und nach zunehmen; in der Auflösung befinden sich Salzsäure und die Salze, welche mit dem Protein in dem Eiweiß ꝛc. verbunden waren. Die Flocken, welche sich abscheiden, bestehen aus 1 Atom Protein und 1 Atom chloriger Säure, sind daher proteinchlorige Säure. Das Protein erleidet hierbei keine Zersetzung, dagegen bildet sich unter Einfluß des Proteins durch Wasserzersetzung 1 Atom chlorige Säure, welche sich mit dem Protein verbindet, und 3 Atom Salzsäure, welche die in dem Eiweiß ꝛc. vorkommenden Salze auflöst. Die mit Wasser ausgewaschene und bei 100° getrocknete proteinchlorige Säure stellt ein strohgelbes, zart anfühlendes Pulver dar; sie ist in Alkohol und Äther unlöslich, fast unlöslich in Wasser, Vitriolöl löst sie ohne Schwärzung auf und Wasser scheidet sie daraus unverändert ab; auch Salzsäure löst sie ohne Färbung auf. Salpetersäure verwandelt sie nach einigen Tagen in Xanthoproteinsäure. Bei Behandlung mit Alkalien wird das Chlor entzogen, bei Anwendung von Ammoniak unter Entwicklung von Stickgas. Wird die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und die heiße wässerige Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt ein gelbes Pulver (Oxyprotein) zu Boden, während Salmiak gebildet wird. Die Bildung des Oxyproteins

Digitized by Google

besteht darin, daß das Chlor der chlorigen Säure in der proteinchlorigen Säure mit dem Ammoniak, unter Entwicklung von Stickstoff, Salmiak bildet, während sich der Sauerstoff mit dem Protein verbindet; zugleich wird noch 1 Atom Wasser aufgenommen. Das Oxyprotein (Proteintritoxyd), welches auch beim Kochen des Fibrins und Albumins in Wasser gelöst erhalten wird, ist eine zerreibliche, berusteingelbe Masse, die sich leicht pulvern läßt; es ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und ganz unlöslich in Äther. Aus der wässerigen Lösung kann es nur in der Siedhitze durch Alkohol gefällt werden. Von Alkalien, verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es aufgelöst; von Salpetersäure wird es in Xanthoproteinsäure verwandelt. Die wässerige Auflösung wird durch Vitriolöl, durch Galläpfelaufguß und durch mehrere Metallsalze gefällt.

Proteinbioxyd ist eine Substanz, die beim anhaltenden Kochen des Fibrins mit Wasser ungelöst zurückbleibt und den Hauptbestandtheil der Speckhaut des Bluts von entzündlichen Krankheiten ausmacht. Wenn man das Protein durch eine Säure aus einer Auflösung von Haaren in verdünnter Kalilauge ausgefällt hat, so entsteht durch neuen Säurezusatz ein von dem Protein in seiner Zusammensetzung verschiedener Niederschlag, der Proteinbioxyd ist. An der Luft getrocknet, erscheint es als eine schwarze glänzende Masse, als Pulver von bernsteingelber Farbe; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in verdünnten Säuren, die Auflösung wird durch mehrere Salze gefällt.

Xanthoproteinsäure entsteht, wie oben angegeben worden, durch Behandlung von Protein oder auch andern proteinhaltigen Substanzen, wie Eiweiß, Fibrin ꝛc., mit Salpetersäure. Der gebildete gelbe Körper wird mit Wasser ausgewaschen, das gelbe Pulver auf einem Filter gesammelt, ausgedrückt, und mit kochendem Alkohol und kochendem Wasser so lange behandelt, bis es nicht mehr auf blaues Papier reagirt, und dann getrocknet. Im trocknen Zustand ist die Xanthoproteinsäure eine orangefarbne Substanz, die in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist und nur von kochendem Wasser in geringer Menge aufgelöst wird. Erhitzt verbrennt sie mit Flamme, explodirt aber nicht wie die Pikrinsalpetersäure. Salpetersäure löst sie in gelinder Wärme auf zu einer gelben Flüssigkeit, welche aus xanthoproteinsaurem Ammoniak, Kleesäure und Salpetersäure besteht. Wasser fällt aus dieser Lösung eine weiße Verbindung von Salpetersäure und Xanthoproteinsäure. Wird diese Verbindung mit Wasser gewaschen, so bleibt die Xanthoproteinsäure rein mit gelber Farbe zurück. Von Schwefelsäure wird sie in eine ähnliche Verbindung von Schwefelsäure und Xanthoproteinsäure verwandelt, in höherer Temperatur aber von der Schwefelsäure zersetzt. Salzsäure löst die Säure, aber nicht mit blauer Farbe auf. Mit Alkalien und alkalischen Erden gibt sie rothe Lösungen, die durch Salpetersäure weiß gefällt werden; mit Alkalien gekocht, entwickelt sie Ammoniak; ihre Salze sind von gelber Farbe.

Digitized by Google

Wie bereits oben angegeben wurde, können Eiweißstoff, Fibrin und Käsestoff als Verbindungen des Proteins mit Schwefel und Phosphor angesehen werden. Diese 3 Stoffe, welche sich in allen Pflanzen finden, besitzen den gemeinschaftlichen Charakter, sich unter Zersetzung in mäßig starker Salzsäure mit indig- oder violettblauer Farbe zu lösen; sie werden ferner mit Leichtigkeit von Kalilauge aufgelöst und geben, damit gekocht, einerlei Zersetzungsprodukt (Protein). Das Pflanzeneiweiß (Pflanzenalbumin) findet sich vorzüglich in allen Pflanzensäften und am reichlichsten in den sogenannten Gemüsepflanzen, ferner in dem weißen Bestandtheil der ölreichen Samen. In den Pflanzensäften ist es in Verbindung mit Alkalien enthalten. In denjenigen Pflanzensäften, welche sauer reagiren, wie z. B. der Traubensaft, scheint Pflanzencasein enthalten zu seyn. Es ist bereits im 2. B. S. 324 beschrieben worden und nur noch folgendes hinzuzufügen: Es gerinnt aus seinen Lösungen bei 60—75°. Aus Kartoffeln kann man sich coagulirtes Pflanzeneiweiß in Menge und ziemlich rein verschaffen, wenn sie in Scheiben zerschnitten und mit Wasser übergossen werden, welches 2 Proc. Schwefelsäure enthält. Gießt man das Wasser nach 24 Stunden ab und auf frische Kartoffeln und wiederholt dies noch mehrmals, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die nach der Neutralisation mit Alkali beim Stehen in dicken weißen Flocken gerinnt. Um das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak in Auflösung zu behalten, ist es gut, einen schwachen Überschuß von Säure zu lassen. Das in den filtrirten Säften der Gemüßpflanzen durch Kochen sich ausscheidende Gerinnsel hinterläßt nach Behandlung mit Äther und Alkohol, welche Lösungsmittel fette, meistens krystallisirende, gelb oder grün gefärbte Materien auflösen, reines Pflanzeneiweiß.

Pflanzenfibrin, Hauptbestandtheil des Klebers findet sich vorzüglich in Getreidearten, in reichlichster Menge in Weizen. Darstellung und Eigenschaften sind im 2. B. S. 759 beschrieben worden. In weit reinerem Zustande, als nach dem dort angegebenen Verfahren, erhält man den Kleber als Nebenprodukt bei der Bereitung der Weizenstärke aus den aufgequollenen ganzen Weizenkörnern, nachdem sie durch Kneten mit Wasser in Säcken von Leinwand von allen Stärkmehl befreit sind. Vertheilt man diese Hülsen in nicht zu viel Wasser, sie dann darin mit einem Besen aus Birkenreisern peitscheud, so hängt sich das Pflanzenfibrin an die Ruthe in Gestalt von langen, durchscheinenden, zähen, elastischen Fäden an. Aus Weizenmehl dargestellt, enthält das Pflanzenfibrin noch kleine Antheile von Stärkmehl und Kleie, sowie phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde und fettem Öl; daß es seine klebende Eigenschaft einem beigemischten andern Stoff, dem Gliadin, verdankt, ist im 2. B. S. 761 bemerkt worden. Das aus den Rückständen der Weizenstärke dargestellte Pflanzenfibrin ist frei von Stärke und mechanischen Einmengungen. Nach Behandlung mit Äther und Alkohol bleibt es rein zurück. Der Äther nimmt etwa 5,7 Proc. eines dickflüssigen Öls aus dem frischen Kleber auf. Dem Gliadin ähnlich ist die aus dem Roggenmehl geschiedene Substanz (2. B. S. 762). Man erhält sie beim Auskochen von

Digitized by Google

Roggenmehl mit Alkohol in dieser Flüssigkeit gelöst. Sie kann durch Zusatz von Wasser, oder Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Äther rein erhalten werden. Wird ihre concentrirte Auflösung in Ätzkali unter Zusatz von etwas Bleizucker gekocht, so wird die Flüssigkeit schwarz wie Dinte, von gebildetem Schwefelblei. Ihre Auflösung in concentrirter Salzsäure besitzt eine purpurrothe Farbe.

Pflanzencasein, Legumin ist bereits in diesem Band S. 256 näher beschrieben worden.

Eine Vergleichung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser an Stickstoff reichen Schwefelverbindungen mit den Bestandtheilen des Bluts der Thiere hat ergeben, daß beide nur der Form nach von einander verschieden, in ihrem chemischen Verhalten hingegen identisch sind. Der eine Bestandtheil des Bluts, das Thierfibrin (Faserstoff, s. 2. B. S. 553) ist von dem Pflanzenfibrin nicht verschieden. Das Blutwasser, Serum, enthält als Hauptbestandtheil Thiereiweiß (Thieralbumin), welches mit dem Pflanzeneiweiß ganz gleiche Beschaffenheit zeigt. Zuletzt enthält die Milch der Thiere eine stickstoffreiche Schwefelverbindung, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit dem Pflanzencasein (Legumin) identisch ist. Die Proteinverbindungen des Thierkörpers, welche Schwefel enthalten, finden sich hauptsächlich im Blute, in der Muskelfaser und in der Milch. Die Hauptbestandtheile des Bluts sind Thieralbumin und Thierfibrin, die Milch enthält Thiercasein; außer diesen muß zu den schwefelhaltigen Thierbestandtheilen noch das Chondrin und der Schleim der Galle und das Horn gerechnet werden.

Thieralbumin. Eiweißstoff. 2. B. S. 519. Darstellung und Eigenschaften sind am angeführten Ort beschrieben. Es ist im reinen Zustand nur unvollkommen bekannt. Als reinstes Thieralbumin ist der Niederschlag zu betrachten, welcher entsteht, wenn man Blutserum oder Eiweiß mit Essigsäure genau neutralisirt und mit sehr vielem Wasser verdünnt; das Albumin scheidet sich in Gestalt von durchscheinenden, körnig gelatinösen Flocken ab, die, mit reinem Wasser gewaschen, ein kleisterartiges Ansehen haben, übrigens frei von Säure und löslichen Salzen sind. Derselbe Niederschlag entsteht auch durch vorsichtigen Zusatz von andern Säuren zu mit Wasser verdünnten Eiweiß, in Folge der durch die Säure aufgehobenen alkalischen Reaktion des Eiweißes. Mit Wasser gewaschen, ist er leicht löslich in Essigsäure und Phosphorsäure, sowie in den schwächsten alkalischen Laugen; er wird ferner leicht in Auflösungen von Salzen mit alkalischen Basen aufgenommen, namentlich salpeter- und schwefelsaurem Natrum. Durch Kochen mit Wasser verliert er diese letztere Eigenschaft. Das Albumin verdankt seine Mischbarkeit und Löslichkeit im Wasser der Gegenwart von Natrum oder Salzen mit alkalischen Basen im Blut und Eiweiß. Die concentrirte Auflösung desselben in Salpeterwasser gerinnt beim Erhitzen zu einer festen Masse.

Zu dem im 2. B. S. 320 angeführten Verhalten des Albumins zu

Digitized by Google

andern Stoffen, ist noch folgendes nachzutragen: Kommt das Albumin im Blutserum und Eiweiß mit Sauerstoff in Berührung, so wird das Volumen dieses Gases in 24 Stunden nicht merklich geändert; bei Gegenwart von Kali erfolgt eine Absorption des Gases. Chlorgas und Chlorwasser bringen darin ein weißes Gerinnsel hervor. Das Blutserum, sowie Eiweiß, absorbiren beträchtliche Mengen kohlensaures Gas, beide lassen sich, mit etwas Wasser verdünnt, ohne Trübung bis zum Entstehen einer sauren Reaktion mit Schwefelsäure vermischen; die erhaltene schwefelsaure Auflösung gibt beim Verdampfen im leeren Raum eine blaß zitronengelbe Masse, die sich mit Hinterlassung eines schleimigen, schwefelsäurehaltigen Rückstandes in Wasser löst. Diese Auflösung gerinnt bei 65°; sie wird durch Alkohol, sowie durch überschüssige Schwefelsäure, selbst durch Essigsäure gefällt. Der gebildete Niederschlag enthält Albumin in chemischer Verbindung mit Schwefelsäure. Es ist jedoch zweifelhaft, ob eine chemische Verbindung von Albumin mit Schwefelsäure existirt, da der Niederschlag, welchen Vitriolöl mit Eiweiß hervorbringt, auch dem Freiwerden von Wärme oder Wasserentziehung zugeschrieben werden kann. Werden beide mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, so entsteht bei Zusatz von kalter verdünnter Schwefelsäure, auch bei einem großen Überschuß, kein Niederschlag, erst nach einigen Stunden tritt eine Scheidung ein, es entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, dem bei hinreichend langem Waschen die Säure entzogen werden kann. Salzsäure fällt aus Eiweiß oder Blutsäure ein weißes Gerinsel, welches, mit Wasser gewaschen, sich darin löst. Zusatz von Säure bewirkt in dieser Lösung auf's Neue eine Fällung; wird sie mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen, frei von Salzsäure ist. Trocken mit Äther behandelt, löst dieser Fett daraus auf. Salpetersäure, sich ähnlich wie Salzsäure verhaltend, gibt einen weißen, durch Waschen mit Wasser eine schleimige, kleisterartige Beschaffenheit annehmenden Präcipitat. Aus dem klaren Waschwasser fällt ein Zusatz von überschüssiger Salpetersäure weiße gallertartige Flocken, die in längerer Berührung mit concentrirter Salpetersäure gelb werden. In Essigsäure ist der zuerst durch Salpetersäure entstehende Niederschlag löslich. Durch Fällung des Albumins mit Salz- und Salpetersäure scheint dasselbe eine besondere Veränderung zu erleiden. Das in den durch Alaun und Metallsalzen hervorgebrachten Niederschlägen enthaltene Eiweiß (s. 2. B. S. 320) ist darin wahrscheinlich von der Beschaffenheit enthalten, die es durch Erhitzen oder Sieden mit Wasser bekommt. Behandelt man Weizenmehl so lange mit destillirtem Wasser, bis das Stärkmehl entfernt ist, so besteht der Rückstand aus einem Gemenge von Albumin und Kleber, aus welchem man den Kleber durch Kochen mit Alkohol entfernen kann. Was zurückbleibt, ist Albumin im geronnenen Zustande. In sehr verdünnter Salzsäure löst sich gekochtes Eiweiß bei 70—80° unter Zurücklassung von wenigen Flocken in einigen Tagen auf, bei Anwendung von kochender Salzsäure sich nach einiger Zeit schön blau färbend. Wird die Salzsäure einige Stunden mit der Schleim-

Digitized by Google

haut des Labmagens vom Kalbe digerirt, so erlangt sie die Fähigkeit, gekochtes Eiweiß bei 30–40° in 8—12 Stunden aufzulösen. Das geronnene Eiweiß ist auch bei einem gewissen Grad erhöhter Temperatur in Wasser löslich. In schwacher Kalilauge wird es gleichfalls leicht aufgelöst, bei Anwendung einer concentrirten alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein; die Flüssigkeit, einen Gehalt von Schwefelkalium bekommend, wird durch Bleisalze schwarz gefällt und Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff, zugleich setzt sich auch ein gelatinöser Niederschlag ab, der sich in einem Überschuß von Säure wieder löst. Hoffmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 46. S. 118) hat über die Verwandlung des Eiweißstoff mehrere Versuche angestellt und gefunden, daß in einer eiweißstoffhaltigen Flüssigkeit nach einer kurzen Zeit Fibrin enthalten war, oder daß in einer andern Flüssigkeit das Eiweiß ganz verschwunden und dessen Platz von Casein eingenommen worden war. Nach den Untersuchungen von Scherer kommt das Albumin in fast allen Beziehungen mit dem Casein überein. Die Verschiedenheiten, welche das Albumin zeigt, sind größtentheils abhängig von seinen Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Salzen.

Fibrin. 2. B. S. 553. Darstellung und Eigenschaften des Fibrins finden sich am angeführten Ort beschrieben. Diesen ist noch Folgendes hinzuzufügen: Das frisch dargestellte feuchte Fibrin enthält 78–80 Proc. Wasser. Der Faserstoff nimmt in Wasser sein dreifaches Gewicht Wasser wieder auf, ohne übrigens ganz sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen. Wird Fibrin mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren im Ölbad bis 150° erhitzt, so findet eine Auflösung statt, aus welcher Lösung Säuren das Fibrin ausfällen. Feuchtes Fibrin absorbirt aus der Luft Sauerstoff und entwickelt Kohlensäure. Überläßt man Fibrin mit Wasser bedeckt sich selbst, so wird die Mischung nach einigen Tagen schleimig, den Geruch des alten Käse annehmend; es entstehen Ammoniaksalze und das Ganze wird nach und nach flüssig. Mehrere Salze, wie essigsaures Natrum, Salmiak, Salpeter ꝛc. lösen nach Zimmermann (pharmac. Centralbl. 1843. S. 614) den Faserstoff gänzlich auf, zu einer klaren, dickflüssigen, dem Eiweiß von Eiern gleichenden Flüssigkeit. Diese Auflösung zeigt in ihrem Verhalten zum Wasser, zur Hitze und zu den gewöhnlichen Reagentien mannichfache Verschiedenheiten, die durch die nähere Verwandtschaft derselben zum Faserstoff oder zu den Salzen, die ihn im gelösten Zustande erhielten, hervorgebracht werden.

Casein. Käsestoff. 2. B. S. 35. Der Käsestoff ist im reinen Zustande unbekannt, man kennt nur seine Verbindungen mit Basen oder Säuren, zu welchen beiden er eine große Verwandtschaft besitzt. Man hat demselben widersprechende Eigenschaften zugeschrieben, indem man bald die eine, bald die andere seiner Verbindungen für reinen Käsestoff gehalten hat. Für sich ist derselbe im Wasser nicht löslich; nur die in der Milch enthaltenen Alkalien bedingen seine Auflöslichkeit, daher die Milch auch alkalisch reagirt. Alle Säuren bringen bei vorsichtiger Neutralisation des Alkali in der abge-

Digitized by Google

rahmten Milch keine Gerinnung hervor; erhitzt man nun aber zum Sieden, so scheidet sich das Caſein in zähen, weißen zuſammenhängenden Flocken aus. Bei einem Überſchuß von Oxal- und Weinſäure löſt ſich der gebildete Niederſchlag wieder auf. Er iſt ſehr wenig löslich in verdünnten oder mäßig concentrirten Mineralſäuren, woher es kommt, daß in den Auflöſungen des Caſeins in Pflanzenſäuren durch Salzſäure und Schwefelſäure ein Niederſchlag hervorgebracht wird. Verdünnte Phosphorſäure fällt das Caſein nicht aus der Milch, die Fällung erfolgt aber augenblicklich, wenn man einige Tropfen concentrirter Phosphorſäure zuſetzt. Mit der Schwefelſäure verbindet ſich das Caſein zu einem Coagulum, welches ſich in kohlenſauren Alkalien leicht und mit Brauſen auflöſt; es iſt auch in kochendem Waſſer ziemlich leicht auflöslich und die Auflöſung reagirt ſchwach ſauer. Lösliches Caſein hat Braconnot die Verbindung des Caſeins mit Kali genannt. Man erhält es auf die im 2. B. S. 36 beſchriebene Weiſe oder auch, indem man ſchwefelſaures Caſein mit Waſſer zum Sieden erhitzt und ſo lange tropfenweiſe kohlenſaures Kali zuſetzt, bis ſich Alles vollſtändig zu einer ſchleimigen Flüſſigkeit gelöſt hat. Man miſcht ſie mit Alkohol, bis ein Niederſchlag gebildet wird, ſie dann der Ruhe überlaſſend, bis ſie ſich klärt, worauf man die Flüſſigkeit filtrirt und zur Trockne verdunſtet. Die trockne Maſſe iſt lösliches Caſein, welches ſchwachſauer reagirt, feſt, hart und unveränderlich an der Luft iſt und dem arabiſchen Gummi ſehr ähnelt, ſich auch gleich dieſem in kaltem und kochendem Waſſer zu einer ſchleimigen Flüſſigkeit auflöſt, die beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Haut bildet, welche eben ſo oft wieder neu entſteht, als man ſie hinwegnimmt. Säuren verhalten ſich gegen die Auflöſung des Caſeins wie gegen die Milch, darinnen eine Coagulation hervorbringend, mit Ausnahme der Phosphorſäure, welche dieſe nicht bewirkt. Die gebildeten Niederſchläge löſen ſich in eſſigſauren Alkalien auf. Alle Erden, Metalloxyde, desgleichen Metall- und Erdſalze ſcheiden aus der Auflöſung des löslichen Caſeins das Caſein, ſich damit verbindend, ab.

Nach den Unterſuchungen von Boudarchart ſind die Hauptbeſtandtheile des Albumins der Eier und des Serums, des Klebers der Cerealien und das Caſein der thieriſchen Milch identiſch. Dieſen gemeinſchaftlichen Beſtandtheil nennt Boudarchart Albuminoſe, welches gemengt oder verbunden mit erdigen Subſtanzen, phosphorſaurer Kalk- und Bitter-Erde, ſowie mit alkaliſchen Salzen und fetten Subſtanzen das gewöhnliche Caſein, den Pflanzenleim und das Albumin darſtellt. Durch die Verbindungen von Albuminoſe mit den genannten Stoffen werden die gewöhnlichen Eigenſchaften deſſelben maskirt. Die kleinſte Menge Salzſäure iſt hinreichend, dieſe loſe Verbindung zu zerſetzen, wodurch das Albuminoſe gelöſt wird; daſſelbe zeigt die gleichen chemiſchen und phyſikaliſchen Eigenſchaften, mag es von dem einen oder andern Stoff erhalten worden ſeyn.

Das von den fetten Materien befreite Fibrin beſteht nach Boudarchart aus 3 Stoffen; der Hauptbeſtandtheil iſt Albuminoſe. Dieſes flüſſige Albuminoſe iſt in einem Netz eines Gewebes enthalten, das aus Leim und einer

Digitized by Google

Substanz besteht, welche alle Eigenschaften der Epidermis-Bildung hat und welche mit dem Namen Epidermose bezeichnet wurde.

Das Albuminose wird in reinem Zustande erhalten, wenn man Casein, Albumin oder Kleber mit Wasser übergießt, welchem ein ¼ tausend Theil Salzsäure beigemischt ist. Nach einiger Zeit bildet sich eine klare Lösung vom Albuminose, welche filtrirt wird. Diese Lösung, kaum auf Lakmus reagirend, gibt mit überschüssiger Salzsäure einen starken Niederschlag, welcher sich in viel Salzsäure wieder löst. Wird die Lösung vorsichtig verdunstet, so bleiben dünne, durchsichtige, biegsame, schwach gefärbte Häutchen von Albuminose zurück. Sublimat, Blutlaugensalz und Gerbstoff bewirken in der Lösung derselben einen Niederschlag.

Reagentia. 2. B. S. 430. Zusätze.

Acidum aceticum. Ihre Anwendung als Reagens gründet sich meistens darauf, daß sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Stoffe hat. Ferner dient sie zum Ansäuren von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen, und zu den am angeführten Ort angegebenen Zwecken.

Acidum muriaticum. Außer der S. 431 beschriebenen Anwendung dient diese Säure auch als chemisches Lösungsmittel für eine sehr große Anzahl von Körpern, besonders für Oxyde, Superoxyde (bei deren Lösung Chlor frei wird) und Salze mit schwächeren Säuren. Die Salzsäure ist auch ein einfaches Lösungsmittel für viele Salze, z. B. für die phosphorsauren, borarsauren, oxalsauren alkalischen Erden.

Acidum sulphurosum. 1. B. S. 211. Die schweflige Säure hat ein großes Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines unsrer kräftigsten Reduktionsmittel und scheidet aus Quecksilberlösungen das Quecksilber ebenso gut ab, führt die Chromsäure ebenso leicht in Chromoxyd über, wie das Zinnchlorür. Wir bedienen uns der schwefligen Säure hauptsächlich zur Überführung der Arsenikſäure in arsenige Säure, um das Arsen alsdann schneller und vollständiger durch Schwefelwasserstoff fällen zu können. Vor dem jedesmaligen Gebrauche überzeuge man sich durch den Geruch, ob das Reagens noch nicht zersetzt ist.

Acidum sulphuricum. 2. B. S. 432. Die Schwefelsäure dient auch zum Freimachen des Jods in den Jodmetallen, wobei sie die Metalle auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffs oxydirt und in Schwefelsäure übergeht. Auf die große Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen.

Acidum tartaricum. 2. B. S. 435. Die Weinsteinsäure ist, wie am angeführten Ort erwähnt wurde, eines der besten Mittel, das Kali vom Natrum zu unterscheiden. Sie bringt aber auch in Ammoniaksalzlösungen einen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Ammoniak hervor, welcher

Digitized by Google

unter denselben Umständen wie die entsprechende Kaliverbindung entsteht und nur etwas weniges leichter löslich ist, als diese.

Viele Metalle lösen sich in heißer Weinsteinlösung zu weinsauren Doppelsalzen auf, wie Antimonoxyd, Eisenoxyd, andere nicht.

Aether. 2. B. S. 434. In der Analyse anorganischer Körper findet er nur selten Anwendung. Zur Isolirung des Broms wird er fast einzig nur gebraucht.

Alcohol. S. 434. Außer der am angeführten Orte beschriebenen Anwendung des Alkohols dient derselbe auch zur Abscheidung im Alkohol unlöslicher Körper aus ihren wässerigen Lösungen, z. B. zur Fällung des äpfelsauren Kalks. Da ihn einige Substanzen, wenn er über diesen angezündet wird, eigenthümlich färben, wie dies namentlich mit Borarsäure, Strontian, Natrum und Kali der Fall ist, so kann er auch zur Entdeckung dieser Stoffe angewendet werden.

Ammonium muriaticum. 2. B. S. 436. Der Salmiak hält gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Bittererde oder Salze, z. B. weinsteinsauren Kalk in Auflösung, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammoniak oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung gründet sich auf die Neigung der Ammoniaksalze, mit andern Salzen Doppelverbindungen zu geben. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Übrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak unlöslichen bassisch phosphorsauren Ammoniak-Bittererde von andern Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kali löslicher, in Ammoniak unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Alaunerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nemlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammoniak.

Ammonium sulphuratum. 2. B. S. 437. Da der Schwefelwasserstoff gewisse Metalloxyde nur dann als Schwefelmetall ausscheidet, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, weil sie in Säuren löslich sind; andere dagegen nur dann, wenn die Flüssigkeit sauer ist, weil sie in alkalischen Schwefelmetallen löslich sind, so kann das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (Schwefelammonium der Kürze wegen genannt) als ein Reagens betrachtet werden, indem Schwefelwasserstoff und Ammoniak neben einander wirken. Es sind also darin sowohl die Bedingungen gegeben, welche zur Fällung der eben erwähnten ersten Gruppe nothwendig sind, als auch die, welche der Fällung der Schwefelmetalle der andern Gruppe vorbeugen, oder eine Wiederauflösung derselben bewirken, wenn die aus saurer Lösung niedergeschlagenen mit dem Reagens digerirt werden. Behufs dieser letzten Anwendung muß das Schwefelammonium in gewissen Fällen einen Überschuß an Schwefel enthalten. Außer Schwefelmetallen, deren Fällung aus einem Zusammenwirken des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks hervorgeht, schlägt das Schwefelammonium durch bloße Wirkung seines Ammoniaks das Chromoxyd und die Thonerde als Oxydhydrate nieder, sowie auch solche Sub-

Digitized by Google

ſtanzen, welche durch freie Säure gelöſt waren, z. B. in Salzſäure gelöſten phosphorſauren Kalk.

Statt des Schwefelammoniums muß das Schwefelkalium angewendet werden, wenn Schwefelkupfer von in alkaliſchen Schwefelmetallen löslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnſulphür getrennt werden ſoll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich iſt.

Argentum nitricum. 2. B. S. 437. Bei dieſem Reagens iſt noch zu bemerken, daß viele von den Silberniederſchlägen eine eigenthümliche Farbe (chromſaures, arſenikſaures Silberoxyd), oder ein eigenthümliches Verhalten zu andern Reagentien oder beim Erhitzen (ameiſenſaures Silberoxyd) zeigen, ſo daß alſo das ſalpeterſaure Silberoxyd auch zur beſtimmten Erkennung einzelner Säuren von großer Wichtigkeit iſt.

Baryta carbonica. Derſelbe dient zur Aufſchließung der Kieſelverbindungen, indem beim Glühen deſſelben mit kieſelſauren Verbindungen bis zum Zuſammenſintern der Maſſe ſich überbaſiſch kieſelſaurer Baryt bildet, welcher von Salzſäure mit Leichtigkeit zerſetzt wird, während die Kohlenſäure entweicht und die Oxyde ſich abſcheiden.

Calcaria usta. 2. B. S. 440. Das Kalkwaſſer kann, da der Kalk mit manchen Säuren unlösliche, mit andern lösliche Salze bildet, wie ſchon am angeführten Ort gezeigt wurde, zur Unterſcheidung dieſer Säuren dienen, indem er die erſtern fällt, mit den letztern aber keine Niederſchläge hervorbringt. Von den fallbaren Säuren werden manche nur unter gewiſſen Bedingungen, z. B. beim Kochen, wie es mit der Citronenſäure geſchieht, niedergeſchlagen, daher man dieſelben durch Abänderungen dieſer Bedingungen auf eine leichte Weiſe von einander unterſcheiden kann.

Charta exploratoria rubefacta. 2. B. S. 443. **Georginenpapier.** Die violetten Corollenblätter der Georgina purpurea kocht man mit Waſſer, oder digerirt ſie mit Weingeiſt und tränkt mit der erhaltenen Tinktur Papierſtreifen. Man muß die Flüſſigkeit gerade ſo concentrirt wählen, daß das Papier nach dem Trocknen eine ſchön blauviolette, nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, ſo ſetzt man der Tinktur ein Minimum Ammoniak zu.

Anwendung. Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien ſchön grün gefärbt. Es iſt daher zum Gebrauche ſehr bequem, indem es ſowohl das blaue als das geröthete Lakmuspapier erſetzt. Bei guter Bereitung iſt es ſowohl auf Säuren als Alkalien äußerſt empfindlich. Concentrirte Löſungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem ſie den Farbſtoff zerſtören.

Cuprum oxydatum. Man bereitet dieſes, indem man zu reinem Kupferhammerſchlag portionenweiſe reine Salpeterſäure ſetzt, bis die Maſſe die Conſiſtenz eines dicken Breies angenommen hat; verdampft alsdann zur Trockne und ſetzt das erhaltene grüne Salz in einem bedeckten Tiegel ſo lange der Rothglühhitze aus, bis ſich aus der Maſſe keine ſalpetrige Säure mehr entwickelt. Das zerriebene Oxyd wird zum Gebrauche aufbewahrt. Das

Digitized by Google

Kupferoxyd stellt, da es sich beim Kochen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen umsetzt, Metalloxyde und Schwefelkupfer bildend, ein gutes Mittel dar, Schwefelarsenik in Arsenikſäure zu verwandeln. Seine anderweitige Anwendung ſ. 2. B. S. 458.

Cobaltum nitricum. Bereitung. Man trägt ein inniges Gemenge von 2 Theilen sehr fein gepulvertem Glanzkobalt, 4 Th. Salpeter, 1 Th. zerfallener Soda und 1 Th. trockenem kohlensaurem Kali portionenweise in einen rothglühenden Schmelztiegel und erhitzt nach dem Eintragen noch eine Zeit lang möglichſt ſtark, bis die Maſſe, wenn auch nicht vollſtändig geſchmolzen, doch ſtark zuſammengeſintert iſt. Nach dem Erkalten pulvert man den Inhalt, kocht mit Waſſer, wäſcht das unreine Kobaltoxyd vollſtändig aus, digerirt und erhitzt es mit Salzſäure bis zur Löſung. Dieſelbe erſcheint dunkelgrün und iſt gewöhnlich von ausgeſchiedener Kieſelſäure gallertartig. Man verdampft ſie zur Trockne, kocht den Rückſtand mit Waſſer aus, filtrirt und ſetzt zu dem Filtrat, während man es im Kochen erhält, kohlenſaures Ammoniak, bis die Flüſſigkeit nicht mehr ſauer reagirt. Die filtrirte Löſung fällt man mit kohlenſaurem Kali, wäſcht aus, löſt den Niederſchlag in Salpeterſäure, verdampft bei gelinder Wärme zur Trockne und löſt zum Gebrauche einen Theil des Rückſtandes in 10 Theilen Waſſer.

Anwendung. Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unſchmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Um die Prüfungen vorzunehmen, glüht man die gepulverte Probe auf der Kohle, bringt alsdann ein möglichſt kleines Tröpfchen Kobaltlöſung darauf und glüht wiederum. Zinkoxyd wird dabei intenſiv grün, Thonerde blau, Magneſia ſchwach röthlich gefärbt. Die Färbung, welche die letztere erleidet, iſt ſo wenig intenſiv, daß durch dieſe Reaktion Anfänger leicht irre geführt werden. Kieſelerde wird, wenn man ſie, mit Kobaltlöſung befeuchtet, glüht, ebenfalls etwas blau, worauf bei Prüfungen auf Thonerde Rückſicht zu nehmen iſt. Die blaue Verbindung der letztern iſt jedoch weit ſchöner und intenſiver gefärbt, als die der Kieſelerde.

Calcarea muriatica. 2. B. S. 441. Das Chlorcalcium dient auch zur Erkennung mehrerer organiſcher Säuren, indem es einen Theil derſelben nicht niederſchlägt, einen andern aber fällt.

Calcarea sulphurica. Um dieſes Salz als Reagens anzuwenden, bereitet man es durch Fällung einer concentrirten Löſung von Chlorcalcium mit verdünnter Schwefelſäure und Auswaſchen des Niederſchlags mit Waſſer. Den Niederſchlag übergießt man mit deſtillirtem Waſſer, läßt ihn damit unter öfterem Schütteln ſtehen, gießt dann die klare Flüſſigkeit ab und hebt ſolche zum Gebrauch auf. Der ſchwefelſaure Kalk kann zur weitern Unterſcheidung der durch Chlorcalcium fällbaren Säuren dienen, indem ſeiner Schwerlöslichkeit wegen nur einige organiſche Säuren, z. B. Oxalſäuren, Traubenſäure, Niederſchläge in der Löſung deſſelben erzeugen. Die Gypsauflöſung dient außerdem auch als Reagens auf Baſen, nämlich zur Unterſcheidung der Baryt-, Strontian- und Kalkerde. Zu Baryt- und Strontian-

Digitized by Google

lösungen zeigt sie dasselbe Verhalten, wie eine sehr verdünnte Schwefelsäure; sie fällt nämlich den Baryt sogleich, den Strontian erst nach einiger Zeit; auf die Kalklösungen kann sie natürlicherweise keine Einwirkung ausüben.

Hydrargyrum nitricum. 2. B. S. 448. Es dient außer den angegebenen Anwendungen auch zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Queckſilberoxyduls von Ausscheidung metallischen Queckſilbers begleitet ist.

Hydrargyrum oxydatum. Das Queckſilberoxyd bietet, da es sich nur bei Gegenwart der Blausäure in einer alkalischen Flüſſigkeit löst, zur Entdeckung dieser Säure ein sicheres Mittel dar.

Kali causticum. 2. B. S. 450. Man wendet es als Reagens nur im flüſſigen Zustande an und bereitet diese Auflösung am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man 1 Unze kohlensaures Kali in 12 Unzen Wasser auflöst, die Auflösung in einem blanken eisernen Gefäß zum Kochen bringt und so lange Kalkhydrat in kleinen Portionen zusetzt (gewöhnlich ist 1 Theil Kalk auf 2 Theile kohlensaures Kali hinreichend), bis eine Probe der Flüſſigkeit, in Salzsäure filtrirt, kein Aufbrausen mehr verursacht. Der kohlensaure Kalk wird sich, wenn man genau nach der Vorschrift verfährt, schnell zu Boden setzen, von welchem man die überstehende Lauge durch Leinwand abgießt und sie hierauf in einem eisernen Gefäß bei raschem Feuer so weit verdampft, bis noch 4 Unzen übrig sind. Die Kalilauge wird am besten in Fläschchen aufgehoben, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der gläsernen Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher legt man um den Glasstopfen eines gewöhnlichen Glases vor dem Eindrehen ein schmales Streifchen Schreibpapier. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so geht nach kurzer Zeit der Stopfen nicht mehr aus dem Glas.

Die Kalilauge zerlegt, wie auch schon im 2. B. S. 450 angeführt wurde, die meisten Salze, löst aber manche Oxyde, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd auf, andere dagegen nicht, daher sie auch ein Mittel an die Hand giebt, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. Das Kali löst ferner viele Salze, z. B. chromsaures Kali, Schwefelverbindungen u. s. w. auf, demnach sowohl zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben beitragend. Viele der durch Kali erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder sonst charakteristische Eigenschaften, so daß man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann.

Kali hydrocyanicum. Cyankalium. 2. B. S. 451. Die Darstellung desselben ist oben S. 19 angegeben worden, nur muß man nicht, wie es dort heißt, 1 Theil Blutlaugensalz, sondern 8 Theile desselben mit 3 Theilen kohlensaurem Kali auf die dort angegebene Weise behandeln. Die Auflösung dieses Salzes bewirkt in den Lösungen der meisten Metalloxydsalze unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen, Oxyden oder kohlensauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxyden ꝛc., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weitern Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch

Digitized by Google

bei Anwesenheit freier Blausäure, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst; andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radikalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Kobaldcyanidkalium, das Ferro- und Ferrid-Cyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der andern Art besonders dadurch, daß verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen trennen, deren Cyanmetalle aus dieser Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. Im Gang der Analyse findet dieses Reagens eine sehr wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels vom Kobalt. Das Cyankalium ist auf trocknem Wege ein so starkes Reduktionsmittel, daß es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft, und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverbindungen, sondern auch aus Schwefelverbindungen die Radikale ab, indem sich im erstern Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letztern Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch dieses Reagens aus Körpern, wie antimonige Säure, Schwefelantimon, Eisenoxyd ꝛc., auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegelchen über der Weingeistlampe) reguliniſche Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In der Analyse ist es von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduktion arsenigsaurer und arsenikſaurer Salze, besonders einiger, welche schwere Metalle zur Base haben und deren Reduktion mit den gewöhnlichen Desoxydationsmitteln nur schwierig gelingt.

Das rothe Kalinmeiſencyanid, Ferridcyankalium. 2. B. S. 452 läßt sich auch recht gut als Reagens extempore darstellen, indem man unter Vermeidung alles Erwärmens zu Blutlaugensalzlösung so lange unter Umschütteln Salpetersäure tröpfelt, bis eine Probe der Mischung Eisenchloridlösung nicht mehr blau färbt.

Kali chromicum. 3. B. S. 190. Man löst das im Handel vorkommende chromsaure Kali in Wasser auf und setzt kohlensaures Kali bis zur schwach alkaliſchen Reaktion zu. Die jetzt gelbe Flüssigkeit läßt man krystallisiren und löst 1 Theil der Krystalle in 10 Theile Wasser auf. Die Niederschläge, welche dieses Salz in den löslichen Metalloxydsalzen hervorbringt, zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, daß die Metalle daran leicht zu erkennen sind; vorzüglich dient das chromsaure Kali zur Prüfung auf Blei, mit dem es eine rothe, in's Gelbe sich neigende Verbindung eingeht, die zerrieben ein schön gelbes Pulver darstellt.

Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure. 1. B. S. 801. Diese Säure setzt sich mit Basen um, es bildet sich Wasser und es entstehen Kieselfluormetalle. Von diesen sind manche unlöslich, andere löslich; letztere können also durch dieses Reagens von ersteren unterschieden werden. Bei Analysen findet es zur Erkennung des Baryts Anwendung.

Kali aceticum. Obgleich jedes Kalisalz zur Entdeckung der Weinsteinsäure dienen kann, so ist doch vorzüglich das essigsaure Kali hierzu ge-

Digitized by Google

eignet, da der abgeschiedene Weinstein in der abgeschiedenen Essigsäure unlöslich ist.

Magnesia muriatica. Dieses Salz bereitet man behufs zur Anwendung als Reagens, indem man 1 Thl. Salzsäure mit 2½ Thle. Wasser verdünnt und so lange kohlensaure Magnesia einträgt, dabei gelinde Wärme anwendend, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die noch einmal aufgekochte Lösung wird filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt. Die salzsaure Bittererde wendet man fast ausschließlich nur zur Entdeckung der Phosphorsäure an, da sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart von Ammoniak ein fast unlösliches, in seinem Verhalten sehr ausgezeichnetes Doppelsalz (basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) fällt.

Natrum carbonicum et Kali carbonicum. Ein Gemenge aus 10 Theilen zerfallenem kohlensaurem Natrum mit 13 Theilen trocknem kohlensaurem Kali dient zum Aufschließen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen, indem diese Mischung einen weit niederen Schmelzpunkt hat, als ihre beiden Bestandtheile und deßhalb sowohl dem kohlensauren Kali als auch dem kohlensauren Natrum zu diesem Zwecke vorzuziehen ist.

Natrum phosphoricum. 1. B. S. 191. 2. B. S. 813. Man erhitzt verdünnte käufliche Phosphorsäure und setzt ihr kohlensaure Natrumlösung zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Man filtrirt hierauf, verdampft zur Krystallisation, zerreibt die Krystalle nach dem Trocknen, mengt sie mit etwas Kohle und Mehl und glüht die Masse in einem hessischen Schmelztiegel. Die geglühlte Masse kocht man mit Wasser aus, filtrirt die Lösung und bringt sie zur Krystallisation. Ein Theil des Salzes wird zum Gebrauch in 10 Thle. Wasser gelöst. Beim Erwärmen der Auflösung mit Ammoniak darf keine Trübung entstehen. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollkommen verschwinden.

Dieses Salz fällt die alkalischen Erden und alle Metalloxyde durch doppelte Wahlverwandtschaft. Wenn aus einer Auflösung die schweren Metalloxyde abgeschieden sind, so dient es zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und nach der Abscheidung dieser Erden bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak zur Erkennung der Bittererde, welche unter diesen Umständen als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Bittererde niedergeschlagen wird.

Platina muriatica. 2. B. S. 398. Um dieses Salz als Reagens anzuwenden, wird 1 Theil desselben mit 10 Theilen Wasser aufgelöst. Die Auflösung ist das empfindlichste Reagens zur Entdeckung der Kalisalze; auch dient es zur Entdeckung des Ammoniaks, indem es mit den Ammoniaksalzen gleichfalls sehr schwer lösliche Verbindungen erzeugt.

Plumbum oxydatum. Es dient zur Entdeckung der freien Essigsäure, da es nur mit dieser Säure eine lösliche, alkalisch-reagirende Verbindung eingeht. Zu diesem Versuche ist fein geschlämmte Bleiglätte hinlänglich geeignet.

Digitized by Google

Zincum. Das Zink, welches man als Reagens anwendet, muß arsenfrei seyn, auf welche Beimischung man es vorher in dem Marsh'schen Apparat zu prüfen hat. Es wird dann geschmolzen und in einem dünnen unterbrochenen Strahl in ein großes Gefäß mit Wasser gegossen. Ein anderer Theil des geschmolzenen Zinks wird durch Ausgießen in mit Kreide ausgestrichenen Holzrinnen in die Form kleiner Stängelchen gebracht.

Wegen der großen Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff, sowie des Zinkoxyds zu Säuren, schlägt das Zink sehr viele Metallsalze, ihnen den Sauerstoff und die Säure entziehend, regulinisch nieder. Da die ausgeschiedenen Metalle verschiedene Farbe, Form u. s. w. haben, so kann das Zink sowohl zu ihrer Abscheidung als auch zu ihrer Erkennung dienen, besonders ist es zur Fällung des Antimons und Zinns anwendbar. (Fresenius Anleitung zur chemischen Analyse, welches Werk hier vorzüglich benutzt wurde.)

Resinae. (Harze und Balsame.)

Die Entstehung der Harze aus ätherischen Ölen kann man nicht wohl einer einfachen Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zuschreiben. Wie bei den ätherischen Ölen erwähnt worden ist, zeigen Terpentinöl und die meisten andern sauerstofffreien ätherischen Öle eine Art von Verpuffung, wenn sie mit Jod in Berührung gebracht werden; diese Erscheinung beruht darauf, daß das Jod diesen Ölen Wasserstoff entzieht, der sich mit einer Portion Jod zu Jodwasserstoff vereinigt; eine andere Portion Jod tritt aber dabei an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Ein Körper also, dessen Wasserstoffverbindung (Jodwasserstoffsäure) an der Luft ihren Wasserstoff verliert, dessen Verwandtschaft also zum Wasserstoff außerordentlich gering ist, dieser Körper entzieht den ätherischen Ölen eine gewisse Quantität Wasserstoff; offenbar ist dieser durch Jod ersetzbare Wasserstoff in diesen Ölen noch schwächer gebunden, als in der Jodwasserstoffsäure. Es ist also wohl nicht zu bezweifeln, daß die Wirkung des Sauerstoffs der Luft der Wirkung des Jods ähnlich ist, demnach sich die flüchtigen Öle auf die Weise verharzen, daß eine gewisse Menge von ihrem Wasserstoff hinweggenommen und durch Sauerstoff ersetzt wird; der hinweggenommene Wasserstoff aber sich in Wasser verwandelt, das sich abscheidet oder mit dem neu entstandenen Harz in Verbindung bleibt. (Liebig Handb. d. Pharm. 1. B. S. 1069.)

Über die Constitution der Harze hat Johnston eine Reihe von Untersuchungen bekannt gemacht, die sich in Liebig's Annalen B. 44 S. 328 mitgetheilt befinden. Derselbe zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: a) Die Harze sind Oxyde verschiedener Radikale; b) sämmtliche empirische Formeln können auf C40 zurückgeführt werden; c) die Formeln für die Gruppen, welche das Radikal des Colophoniums haben, ist C40 H64 + Ox, und die für die Gruppen, von welchen Gummiguttae oder Drachenblut der Typus ist, C40 H48 + Ox; d) die stinkenden Harze, wozu er Opopanax, Galbanum, Asafoetida und Sagapenum rechnet, scheinen kein gemeinschaftliches Grundradikal zu enthalten, obgleich die übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften auf ein solches schließen lassen; e) unter dem Einfluß

Digitized by Google

der alkalischen Basen und des Bleioxyds scheinen die Harze sich höher zu oxydiren, während zugleich ein Theil Wasserstoff verschwindet.

Zusätze zu den einzelnen Harzen. 2. B. S. 458—515.

Acaroid-Harz. $C_{40}H_{40}O_{12}$. Dieses Harz, welches auch Botany-Bay-Harz oder gelbes Gummi genannt wird, schmilzt von Xantorrhoea hastilis aus, ist dunkler gelb als Gummigutt, wird aus der alkoholischen Lösung fast vollständig durch Wasser präcipitirt.

Ammoniac-Harz. 2. B. S. 509. Digerirt man das käufliche Harz mit Alkohol, so hinterläßt die blaßgelbe Auflösung desselben beim Verdampfen ein fast farbloses durchsichtiges Harz, welches sich beim Trocknen über 100° nach und nach zersetzt, indem eine flüchtige Substanz weggeht. Das Harz besteht aus $C_{40}H_{50}O_9$.

Asa foetida. 2. B. S. 508. Das käufliche Harz gibt, mit kaltem Alkohol behandelt, eine blaßgelbe Auflösung, die beim Verdampfen eine Masse von derselben Farbe zurückläßt. Dieses Harz besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gummiharzes, färbt sich am Sonnenlichte ebenfalls roth und löst sich in Alkohol und Äther leicht auf; über 100° erhitzt, wird es zersetzt. Es ist aus $C_{40}H_{52}O_{10}$ zusammengesetzt und enthält, verglichen mit der Formel des Ammoniakharzes, die Elemente von einem Atom Wasser mehr. Wird die alkoholische Lösung des Asa foetida-Harzes in siedendes Wasser gegossen, und einige Zeit damit gekocht, so setzt sich ein geruchloses Harz in Gestalt eines gelben Pulvers ab, während die überstehende Flüssigkeit von darin suspendirten Harztheilen noch einige Zeit trüb bleibt. Das Harz verliert demnach durch Kochen seinen Geruch, indem sich sein riechendes Princip mit den Wasserdämpfen verflüchtet. Es löst sich in kaltem Alkohol ohne Rückstand und zeigt sich gegen das Licht sehr empfindlich. Ein Schwefelgehalt war in dem Asa foetida-Harz nicht aufzufinden.

Bdelliumharz. 2. B. S. 508. Das von Johnston zur Untersuchung verwendete Harz war ein aus dem käuflichen Gummiharz ausgelesenes Stück von gelber Farbe. Durch Alkohol wurde daraus ein gelbes Harz geschieden, welches sich bei 100° erweichte und aus $C_{40}H_{62}O_5$ zusammengesetzt war.

Benzoe. 2. B. S. 506. $C_{40}H_{48}O_8$. Aus dem Benzoeharz läßt sich die Benzoesäure nur schwierig entfernen; man muß es wenigstens viermal mit starker Ätzlauge auskochen und dann mit Salzsäure und Essigsäure behandeln. Wird Ätzkalk mit Benzoeharz gekocht, so entsteht eine schön purpurfarbige, fast unlösliche Verbindung von Harz und Kalk. Ein Theil dieser Verbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf. Durch Zersetzung des Ungelösten und der gelben Lösung durch Salzsäure werden 2 verschiedene Harze gefällt. Wird das käufliche Benzoeharz in kaltem Alkohol gelöst und zu der Lösung tropfenweise concentrirte Ätzlauge gesetzt, so scheidet sich ein graues Harz aus, welches sich in einem Überschuß von Ätzlauge auflöst, und aus der von dem grauen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt zugesetzte Salzsäure ein von dem vorigen verschiedenes Harz. Setzt man zu

Digitized by Google

einer alkalischen Auflösung des Benzoeharzes eine Auflösung des Bleizuckers in Alkohol, so fällt eine aus Harz und Bleioxyd bestehende Verbindung nieder.

Elemiharz. 2. B. S. 466. Das Elemiharz ist neuerdings von Rose untersucht worden. Dasjenige Harz, welches aus einer alkoholischen Lösung sich ausscheidet, erscheint theils krystallinisch, theils glasartig. Das krystallinische Harz ist aus $C_{40}H_{66}O$ zusammengesetzt. Das glasartige hingegen nimmt bei seiner Ausscheidung Wasser in verschiedenen Verhältnissen auf und zeigt deshalb abweichende Verhältnisse seiner Elemente.

Euphorbiumharz. 2. B. S. 484. Behandelt man Euphorbium mit kaltem Alkohol, so erhält man eine blaßgelbe Lösung. Die blaßgelbe Auflösung hinterläßt ein braungelbes, bei 100° leicht schmelzbares Harz, welches durch Kochen mit Wasser, dem es eine gelbliche Farbe ertheilt, von etwas beigemengten Öl befreit wird. Es ist in der Kälee spröd, brüchig, braunroth und in Stücken sehr elektrisch. Es hinterläßt 1,34 Asche. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{40}H_{62}O_6$ ausgedrückt. Wird das mit kaltem Alkohol erschöpfte Euphorbium mit Alkohol ausgekocht, so setzt sich beim Erkalten ein weißes, krystallinisches Harz ab.

Galbanum. 2. B. S. 509. Das im Handel vorkommende Galbanum besteht größtentheils aus Gummi und giebt nur wenig Lösliches an Alkohol ab. Nach dem Verdampfen des Alkohol bleibt ein schön dunkelgelbes, durchsichtiges, bei 100° leicht schmelzendes Harz = $C_{40}H_{54}O_7$, welches kochendem Wasser keine Farbe ertheilt, zurück.

Guajacharz. 2. B. S. 480. Nach einer Untersuchung des Guajac-Harzes von Jahn (s. Archiv d. Pharm. XXXIII. pag. 269—277) besteht dasselbe a) aus einem eigenthümlichen Weichharz (Balsamharz), in Äther und Ammoniak löslich; b) aus einem eigenthümlichen Weichharz (Balsamharz), in Äther leicht, in Ammoniak dagegen schwer löslich; c) aus einem eigenthümlichen, nicht in Äther, aber in Ammoniak löslichen Hartharz. Außerdem enthält das Guajacharz noch geringe Antheile von Benzoesäure, dann fremdartige und erdige Beimengungen. Nach Jahn scheidet man diese Harze auf folgende Weise von einander: Durch Behandlung des Guajacharzes mit Äther und nachheriges Verdunsten desselben erhält man einen Rückstand, der aus 2 Harzen besteht. Ammoniak löst das eine mit großer Leichtigkeit auf, während das andere darin nur schwer löslich ist. Die Ammoniakauflösung läßt sich ohne Trübung mit Wasser mischen und verdünnte Schwefel- oder Salzsäure scheidet daraus das Harz in zusammenhängender oder bröcklicher Gestalt ab. In diesem Zustande erweicht es sich in heißem Wasser, sich darin während des Kochens größtentheils mit gelblicher Farbe auflösend; in Alkohol löst es sich vollständig auf. Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol oder Wasser schmeckt angenehm aromatisch. Die alkoholische Lösung wird übrigens durch essigsaures Kupferoxyd, in Weingeist gelöst, nicht sogleich gefällt, sondern die blaue Farbe verändert sich in Grün, bleibt aber klar; erst nach längerer Zeit entsteht ein unbedeutender Absatz in derselben.

Digitized by Google

Das in Ammoniak schwer lösliche Harz des ätherischen Guajacharzauszugs löst sich bei lang anhaltender Behandlung mit Ammoniak zum Theil mit gelblich grüner Farbe darinnen auf. Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol wird durch versüßtem Salpetergeist sehr stark blau gefärbt. Es steht übrigens dem vorigen Harz sehr nahe, hat auch denselben aromatischen Geruch und Geschmack, wie jenes; wird beim Kochen mit Wasser weich und ist darin nicht ganz unlöslich. Auch wird dasselbe von Vitriolöl, sowie jenes, mit schöner rother Farbe aufgelöst.

Derjenige Antheil des Guajacharzes, welcher vom Äther ungelöst bleibt, löst sich bis auf die dem Guajac beigemengten Verunreinigungen, in Ammoniak auf. Diese Auflösung ist viel dunkler braun, als die der vorerwähnten beiden Harze; durch Vitriolöl wird dieses dritte Harz gallertartig, schwärzlichgrau ausgefällt. Dieser Niederschlag löst sich nur zu einen geringen Theil in Alkohol, die Auflösung wird durch essigsaure Kupferlösung nur schwach grün gefärbt. Jener Theil des Harzes, der sich in Alkohol nicht löst, löst sich ebenso wenig in Wasser, wird aber mit dunkelbrauner Farbe in Vitriolöl aufgelöst, aus welcher Auflösung Wasser kein Harz ausscheidet. Gegen rauchende Salpetersäure verhielten sich die beschriebenen 3 Harze gleich, bei allen lief der Rand grün an. Das letztere Harz für sich erhitzt, entwickelt nicht, wie die beiden andern, ein aromatisch brenzliches Öl.

Die Farbenveränderungen, welche das Guajacharz durch viele andere Stoffe erfährt, sind im 2. B. S. 482 erwähnt worden. Schacht und Müller (Archiv d. Pharm. XXXV. p. 3—15 u. 262—264) haben neuere Untersuchungen über die blaue Färbung der Guajactinktur durch verschiedene Substanzen angestellt. Sie fanden, daß Chlorwasser, Chlorkalklösung, Stickoxyd und sauer reagirender versüßter Salpetergeist von der Guajactinktur schön dunkelblau gefärbt wurden. Völlig entsäuerter versüßter Salpetergeist blieb zwar auf Zusatz einiger Tropfen der Tinktur anfangs wasserklar, erhielt aber schon nach einigen Minuten einen bläulichen Schimmer und war nach einer Minute schön indigblau gefärbt. Der wässerige Auszug des Sem. colchic. färbte sich mit der Tinktur augenblicklich blau, der aufgekochte Auszug war am dunkelsten gefärbt, ebenso erhielt die Auflösung des arabischen Gummi durch die Guajactinktur eine blaue Farbe. Salep und Quittenschleim wurden durch die Guajactinkur nicht gefärbt, ebenso wenig erlitt das Eiweiß der Eier, mit Wasser geschüttelt, desgleichen Zuckerauflösung, durch diese Tinktur eine Färbung. Die gequetschten Samen von Haber, Gerste, Mutterkorn und Colchicum mit absolutem Alkohol in der Kälte ausgezogen, gaben mit Guajactinkur nicht färbende Flüssigkeiten. Genannte Samen mit verdünntem Alkohol kalt ausgezogen, gaben indessen stark blau färbende Flüssigkeiten. Die Querschnitte der Kartoffeln, Zwiebeln und vieler anderer Wurzeln, am meisten aber die Wurzel von Hydrocharis Morsus mit Guajactinktur bestrichen, färbten sich augenblicklich schön blau. Der Saft dieser letztern Wurzel färbte, vorher filtrirt, die Tinktur ebenfalls schön blau; der aufgekochte Saft hatte diese Eigenschaft verloren. Der mit Alkohol versetzte

Digitized by Google

ausgepreßte Saft von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltrirt, färbte nach einigen Minuten die Tinktur herrlich dunkelblau. Aufgekocht bewirkte dieser mit Alkohol behandelte Saft keine Färbung. Vinum colchici färbte gleich dem wässerigen Auszug die Tinktur stark blau, hatte aber diese Eigenschaft nach dem Aufkochen verloren. Es scheint, daß der Pflanzenleim durch einen Bestandtheil des Weins beim Kochen eine Veränderung erleidet, und dieser Stoff scheint der Alkohol zu seyn, da der mit Alkohol behandelte Saft von Hydrocharis nach dem Kochen keine Färbung bewirkt. Auch Amylum scheint eine gleiche Veränderung zu bewirken, desgleichen auch Eiweiß, da der kalte Eibischauszug mit einer Spur thierischen Eiweiß aufgekocht, nach dem Erkalten mit der Tinktur keine Färbung mehr erzeugt. Ob das Gummi arabicum Pflanzenleim enthält, oder ob ihm selbst die färbende Eigenschaft zukommt und wodurch hier der färbende Stoff beim Aufkochen verändert wird, ist vor der Hand nicht zu entsche den. Ausgepreßter Saft junger Gerstenpflanzen färbt Guajactinktur sogleich blau. Pflanzencaseïn in Alkohol gelöst und Kleber in Wasser suspendirt (also beide in unlöslicher Modifikation), bewirkten keine Bläuung; auch das Emulsin scheint keine solche hervorzubringen, desgleichen thierisches (coagulirtes?) Eiweiß.

Die von Thierry aufgeführte Guajacsäure ist den Untersuchungen von Jahn zufolge nichts anderes, als eine mit ätherischem Öl und Harz verunreinigte Benzoesäure.

Gummigutt. 2. B. S. 510. Das Gummigutt kommt bekanntlich in kleinen Kuchen oder Rollen, oder cylindrisch gewundenen Massen zu uns. Das aus Siam in Stangen vorkommende ist bedeutend reicher an Harz und Gummi, als jene in Kuchen kommende Sorte; dagegen ist die in Ceylon in Stangen vorkommende, weniger reich an Harz, als die in Kuchen; beide haben jedoch einen gleichen Gehalt von Gummi. Da das Harz als der Hauptbestandtheil des Gummigutt betrachtet werden muß, so ist die in Kuchen vorkommende ceylonische Sorte, welche 75 Proc. enthält, die zum technischen Gebrauch geeignetste.

Der Äther löst aus dem Gummigutt, damit eine dunkelgelbe Farbe annehmend, das Harz auf, es nach dem Verdunsten als eine hyacinthrothe, durchscheinende Masse zurücklassend. Einen Theil des Äthers hält das Harz jedoch bei einer Temperatur, bei welcher sich der Äther verflüchtigen müßte, zurück, dadurch eine klebrige Beschaffenheit erlangend, und erst bei einer höheren Temperatur verflüchtet sich aller Äther und das Harz wird hart und brüchig.

Das Harz des Gummigutts löst sich in Äther äußerst leicht, etwas schwieriger im Alkohol, durch Ammoniak aus letzterer Lösung nicht fällbar. Es ist völlig unlöslich im Wasser, geruch- und geschmacklos, zerrieben ein schönes gelbes Pulver darstellend. Es löst sich beim Erwärmen in Ätzammoniak mit hyacinthrother Farbe auf, aus welcher Auflösung es durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. Concentrirte Ätzlauge löst selbst in der Hitze das Harz nicht

Digitized by Google

auf, dagegen erfolgt die Auflösung mit dunkelrother Farbe in einer mit der 8 bis 10fachen Menge Wasser verdünnten Lauge, diese Auflösung wird ebenfalls von einer concentrirten Lösung von Ätzkali und kohlensaurem Kali gefällt; der Niederschlag löst sich mit Leichtigkeit im Wasser auf, Salzsäure scheidet das Harz in gelben Flocken daraus ab.

Nach seinen Eigenschaften, daß es nämlich kohlensaure Alkalien beim Sieden zerlegt, sich in verdünnter Ätzlauge leicht auflöst, daß ferner die alkoholische Auflösung sauer reagirt und durch Ammoniak nicht gefällt wird, gibt sich das Harz als eine Säure zu erkennen, und da die verdünnte Lösung des Harzes in Ätzkali und kohlensaurem Kali durch eine concentrirte Ätzlauge, sowie durch eine concentrirte Kochsalzlösung als eine in Wasser lösliche Verbindung gefällt wird, so gehört dieselbe in die Klasse der fetten Säuren.

Der Rückstand, welchen das Gummigutt hinterläßt, wenn es hinreichend mit Äther erschöpft worden ist, stellt eine dem Kleber ähnliche Masse dar, welche von Alkohol nur wenig gelöst wird; das Aufgelöste bleibt nach dem Verdunsten als ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extract zurück, welches sich mit Leichtigkeit in Wasser löst. Der Antheil, welcher von dem Alkohol nicht aufgelöst wurde, löst sich in siedendem Wasser bis auf wenig beigemengte sand- und holzartige Theile auf. Die Auflösung wird durch Alkohol gefällt, durch essigsaures Bleioxyd gallertartig getrübt und mit einer Lösung von Kupfervitriol vermischt, aus dem durch einige Tropfen Ätzkali das Kupferoxyd gefällt worden war, änderte sie die blaue Farbe des letzteren beim Kochen in eine grünliche um, ohne Kupferoxydul oder metallisches Kupfer auszufällen.

Aus den übrigen mit diesem Gummi angestellten Versuchen ergab sich, daß das Gummi des Gummigutts nur Schleimsäure ist und gleich dieser als ein in Wasser schwer lösliches Pulver auftritt. Durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure und Verdunsten der Auflösung zur Trockne blieb eine gelblichbraune, zähe Masse zurück, welche aus Metaschleimsäure oder Brenzschleimsäure bestand, welche sich mit großer Leichtigkeit in Wasser zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit löste.

Jalappenharz. 2. B. S. 475. Cadets Angabe, daß das Jalappenharz aus 2 verschiedenen Harzen bestehe, fand Johnston nicht bestätigt. Es besteht nur aus einem Harz, welches man rein erhält, wenn man die zerschnittenen Wurzeln mit Alkohol in der Kälte auszieht, den Auszug verdampft und den Rückstand mit heißem Wasser behandelt, welches z dasselben an extractiven Stoffen davon auflöst. So gereinigt, löst es sich vollständig in Äther auf und ist zusammengesetzt aus $C_{40}H_{68}O_{18}$. Es ist nach dem Scammonium das sauerstoffreichste Harz. Beide Harze, von einer Pflanzenspecies kommend, besitzen auch gleiche Wirkung auf den thierischen Körper. Zur Darstellung eines ganz weißen Jalappenharzes gibt Nativelle (Journ. de Pharm. et de Chim. I. 228) folgende Vorschrift: Jalappenwurzeln werden in 2—3 Stücke geschnitten und mit kochendem Wasser übergossen. Nach 24 Stunden zerschneidet man die aufgequollenen Wurzeln in kleine

Digitized by Google

Stückchen, kocht sie mehrmals mit Wasser aus und preßt stark aus. Hierauf werden die Wurzeln dreimal mit Alkohol von 93° auf dem Wasserbad ausgezogen, ausgepreßt und von der filtrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende farblose Harz wird sodann in einer Schale vollständig ausgetrocknet. Die Verfälschung des Jalappenharzes mit Colophonium läßt sich daran erkennen, daß das ächte Harz, mit Wasser übergossen, eine durchsichtige, halbflüssige Masse bildet; ist es aber mit einer gewissen Menge Colophonium gemischt, so vereinigt es sich unter Wasser zwar ebenfalls damit, die Masse bleibt aber undurchsichtig.

Mastixharz. 2. B. S. 467. Das Mastix besteht aus einem in Alkohol löslichen sauren Harz und einem in Alkohol unlöslichen Harz. Wird das saure Harz, welches aus C40 H62 O besteht, längere Zeit über 145° erhitzt, so zerfällt es wahrscheinlich in 2 Harze, von denen das eine 3, das andere 5 Atom Sauerstoff enthält.

Olibanum. 2. B. S. 507. Das im Handel vorkommende Olibanum ist ein Gemisch von wenigstens 2 Harzen. Die runden, undurchsichtigen, harten und brüchigen Stücke, die sich bei Berührung mit Alkohol mit einer weißen Rinde bedecken, enthalten ein saures Harz, A = C40 H64 O6. Der größte Theil des käuflichen Olibanums besteht hieraus und er verbreitet den angenehmsten Geruch beim Verbrennen. Es enthält, wie fast alle Harze, eine wechselnde Quantität von flüchtigem Öl. Die helleren, gelben, weniger brüchigen und weniger undurchsichtigen Stücke, die gewöhnlich in langen Thränen vorkommen, liefern beim Behandeln mit Alkohol weniger Gummi; sie enthalten ein in seinem Verhalten dem Kolophonium sehr ähnliches Harz.

Olibanum vulgare. Harz von **Pinus Abies.** Es besteht aus 2 sauren Harzen, von denen sich das eine leicht in Alkohol auflöst und bei 100° schmilzt, das andere sich dagegen nur schwierig in Alkohol löst und erst bei 140° in's Schmelzen kommt. Beide Harze in Alkohol gelöst, geben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung Niederschläge.

Opoponax. 2. B. S. 510. C14 H50 O14. Ist dem folgenden sehr ähnlich und Alkohol scheidet daraus ein dunkelbraunes Harz ab.

Sagapenumharz. 2. B. S. 515. C40 H58 O9. Dieses Gummiharz gibt, mit Alkohol digerirt, eine blaßgelbe Lösung; nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein bei 100° flüssiges, nach Knoblauch riechendes Harz zurück.

Scammoniumharz. 2. B. S. 479. Das weiße käufliche Scammonium gibt, mit kaltem Alkohol ausgezogen, ein blaßgelbes, undurchsichtiges, hartes und brüchiges Harz, welches bei 142° schmilzt und aus C40 H66 O20 zusammengesetzt ist. Dieses Harz ist das sauerstoffreichste, in dieser Beziehung dem Jalappenharz am nächsten stehend.

Storax liquida. 2. B. S. 504. Bei der Destillation des Storax liq. wird ein flüchtiges Öl erhalten, welches nach nochmaliger Destillation wasserhell erscheint, einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch besitzt, sich in Alkohol und Äther löst und nach mehreren Monaten sich in eine gallert-

Digitized by Google

artige Masse verwandelt und dadurch seine Löslichkeit in Äther und Alkohol verliert. Vorsichtig mit Salpetersäure destillirt, wird das Storaröl verharzt. Befreit man das entstandene Harz durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure, so geht, wenn dasselbe mit Wasser destillirt wird, ein ätherisches Öl über, welches beim Erkalten erstarrt, den Geruch des Zimmetöls im höchsten Grade besitzt und ähnlich, aber weit schärfer schmeckt. Auf der Haut erregt es Brennen und diese ebenso, wie Senföl, schmerzhaft röthend. Es krystallisirt schön in rhombischen Prismen. Es hat den Namen Nitrostyrol erhalten, ist aber seiner Zusammensetzung nach unbekannt.

Styracin. Von Bonastre zuerst dargestellt aus dem flüssigen Storax. In reichlicher Menge erhält man es nach Simon, wenn man den Storax mit kohlensaurem Natrum und Wasser destillirt, wobei das ätherische Öl des Storax mit dem Wasser übergeht. In der Retorte bleibt zimmtsaures Natrum in der Flüssigkeit gelöst und eine bedeutende Menge Harz, die man durch Abwaschen so viel als möglich von noch anhängendem Salze befreit, dann in 18—20 Theilen kochendem Alkohol auflöst, und von der Lösung 2 Drittel des Alkohols abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes scheidet sich nach einiger Zeit das Styracin größtentheils in Krystallen aus. Löst man dasselbe nach vorherigem Auspressen und Abwaschen mit kaltem Alkohol in 8 Theilen Äther auf, so wird aus der ätherischen Lösung reines Styracin erhalten. Das Styracin bildet schöne, weiße, haarförmige Krystalle; es ist in Wasser, selbst in kochendem, fast ganz unlöslich, aber löslich in Alkohol und Äther. Das Styracin, in heißem Wasser zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzend, gesteht beim Erkalten zu einer nicht krystallisirenden Masse. Es schmilzt bei 50 und kommt in vielen Verhältnissen mit der Zimmetsäure überein, sich aber von derselben durch sein Verhalten zu Alkalien, sowie durch die Form der Krystalle und den Schmelzpunkt unterscheidend. Mit Salpetersäure destillirt, liefert das Styracin Bittermandelöl und etwas Blausäure; im Rückstande bleibt Benzoesäure, Zimmetsäure, Pikrinsalpetersäure und Harz, wie bei der Zimmetsäure. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es bei der Destillation ebenfalls Bittermandelöl. Durch Destillation mit Kalkhydrat erhält man ein ätherisches Öl, ähnlich den Cinnamomin, welches in der procentischen Zusammensetzung zwar demselben gleichkommt, sich aber in seinen Eigenschaften wesentlich von demselben unterscheidet. Destillirt man das Styracin mit starker Ätzlauge, so geht ein schwerflüssiges Öl über, welches bei 220° siedet, schwerer als Wasser ist und von Simon Styracon genannt wurde. In der Retorte findet sich als Rückstand zimmetsaures Alkali und Harz. Das Styracon ist löslich in 30 Theilen kochendem und in 90—100 Theilen kaltem Wasser; es hat einen angenehmen Geruch, ähnlich einem Gemisch von Rosen-, Mandel- und Zimmetöl. Am vortheilhaftesten gewinnt man das Styracon, wenn man die bei der Destillation von flüssigem Storax mit Wasser zurückgebliebene Harzmasse mit concentrirter Ätzlauge übergießt und destillirt. Es geht dann zugleich mit dem Wasser über und man erhält es daraus obenaufschwimmend,

Digitized by Google

wenn man Kochsalz bis zur Sättigung in dem Wasser auflöst. Durch Rektifikation für sich wird es, nachdem es durch Chlorcalcium vom Wasser befreit ist, vollkommen rein erhalten.

Tolubalsam. 2. B. S. 506. Der Tolubalsam enthält nach Deville: 1) ein gemengtes flüchtiges Öl, welches bei der Destillation mit Wasser übergeht. Dasselbe besteht a) aus einem Öl, welches bei 170° kocht und aus $C_{24}H_{36}$ besteht; b) aus Bittermandelöl, wenigstens setzt sich an der Luft Benzoesäure ab, und c) aus einer Substanz, welche mit dem Cinnamin übereinkommt — 2) frei Benzoesäure und Zimmetsäure.

Wird der Tolubalsam ohne Wasser destillirt, so geht Benzoesäure über und eine ölige Substanz, das **Benzoen**, welches letztere mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingeht. Werden 4 Theile Tolubalsam mit 3 Theilen Wasser destillirt, so ist das ölige Destillat (1000 Thle. Balsam geben 2 Thle. Öl) ein Gemenge von Tolen, Benzoesäure und Cinnamein. Bei abermaliger Destillation geht zuerst Tolen und dann Benzoesäure über, während das Cinnamein in Gestalt einer klebrigen Masse zurückbleibt. Wird der Tolubalsam mit kohlensaurem Natrum oder mit verdünnter Kalilauge, oder auch nur längere Zeit mit heißem Wasser digerirt, so enthält die Auflösung Benzoesäure und wenig Zimmetsäure. Fällt man aus der Auflösung des Tolubalsams in verdünnter Ätzlauge das Harz durch Chlorcalcium, so entsteht dann aus der von dem Harz getrennten Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure ein reichlicher Niederschlag von Benzoesäure und Zimmetsäure; beide Säuren lassen sich durch Auflösen im Wasser und Krystallisation von einander trennen, indem die Zimmetsäure in kaltem Wasser schwerer löslich ist, als die Benzoesäure. Das **Toluharz** wird aus dem Tolubalsam abgeschieden, wenn man den Balsam in der geringsten Quantität Kali, welches in vielem Wasser gelöst ist, auflöst und die Lösung mit Kohlensäure sättigt. War die Auflösung sehr verdünnt, so wird ein Theil des Harzes ausgeschieden; die ganze Quantität desselben aber erst auf Zusatz von Chlorcalcium niedergeschlagen. Der erhaltene Niederschlag, bestehend aus kohlensaurem und harzsaurem Kalk, wird mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und dadurch das Harz ausgeschieden. Durch Auflösen in wenig Alkohol und Ausfällung des Harzes mit Wasser, wird dasselbe im reinen Zustande erhalten.

Das Toluharz stellt ein rosenrothes hygrometrisches Pulver dar von schwachem Vanillegeruch. Die Farbe des Harzes verändert sich an der Luft. In der trocknen Destillation zersetzt es sich unter Bildung einer flüssigen Substanz, welche aus Tolin (Benzoen Deville) und Benzoeäther bestehe, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Kohle zurückbleibt. Mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Toluharz, dabei wie in Sauerstoffgas verbrennend. Das unter den Zersetzungsprodukten des Toluharz befindliche **Tolin** kommt in seinen chemischen Eigenschaften mit Benzin überein. (2. B. S. 767.)

Terebinthina. 2. B. S. 499. Der Terpentin, welcher in der Gegend von Bordeaux aus Pinus maritima erhalten wird, verwandelt sich

Digitized by Google

an der Luft unter Verlust von Öl in eine weiße, harzige Masse, welche unter dem Namen Galipot bekannt ist. Diese Masse wird öfters dem Terpentin beigemengt, und findet sich dann auf dem Boden der Fässer, in welchen der Terpentin versandt wird. Diese Masse besteht größtentheils aus einer eigenthümlichen Säure, der Pimarsäure, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Pininsäure (2. B. S. 463). Diese Säure wird aus dem genannten Terpentin abgeschieden, wenn man denselben zuerst mit einem Gemenge von 6 Theilen Alkohol und einem Theil Äther mehrmals auswäscht, den ungelöst gebliebenen Theil in kochendem Alkohol auflöst und die Lösung sich selbst überläßt. Nach und nach bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine Kruste, welche man, bevor sich noch alle Säure abgeschieden hat, mit kaltem Alkohol abwäscht und dann wieder in kochendem Alkohol auflöst. Aus dieser Auflösung wird beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten die Pimarsäure in reinem Zustande erhalten. Die Pimarsäure verwandelt sich durch Destillation in luftleerem Raume in Pyromarsäure, die sich von der Pimarsäure durch ihre verschiedene Krystallform und ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet, übrigens mit derselben gleiche Zusammensetzung hat.

Rhamnin. In den Beeren des Kreuzdorns enthalten. Die noch etwas grünen Beeren werden ausgepreßt und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht und durch ein Haarsieb geseiht. Nach dem Erkalten scheidet sich eine krystallinische voluminöse Masse ab, welche man auf ein Tuch bringt und auspreßt. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt. Das Rhamnin krystallisirt in Körnern oder in leichten Flocken blumenkohlartig und zuweilen auch in feinen Nadeln. Es hat eine blaßgelbe Farbe, einen eigenthümlichen, nicht pikanten Geschmack, ist unlöslich in Äther und in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in kochendem. Ganz unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser zwar aufquellend, ohne sich jedoch zu lösen. In Schwefelsäure und Salzsäure löst sich das Rhamnin mit gelber Farbe auf, durch Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder aus. Mit Salpetersäure erhitzt, wird es in Pikrinsalpetersäure, Kleesäure und eine neue krystallinische Masse zersetzt. Wird die Auflösung des Rhamnins in Salpetersäure nach dem Verdunsten mit Wasser vermischt, so scheiden sich gelbe Krystalle aus. Ätzlauge löst das Rhamnin mit safrangelber Farbe auf; die Lösung besitzt einen deutlichen Zuckergeschmack. Ammoniak, kohlensaures Kali und Natrum lösen es ebenfalls mit gelber Farbe auf.

Saccharum. Formel: $C_{12}H_{18}O_9 + 2$ Aq. 2. B. S. 515.

Bentzke (Ed. u. M. Journ. XXV. 65 u. XXVIII. 101) unterscheidet folgende Zuckerarten: Rohrzucker, Fruchtzucker, Syrupzucker, Dextrinzucker, Milchzucker und Traubenzucker. Sämmtliche Zucker sind: 1) farblos, 2) von süßem Geschmack und zwar von verschiedener Intensität; der süße Geschmack ist bei gleicher Dichtigkeit der Lösung abnehmend in der angegebenen Reihenfolge; 3) direkt oder indirekt gährungsfähig. Direkt gährungsfähig sind: Frucht-, Syrup-, Trauben- und Dextrinzucker; indirekt: Milch- und Rohrzucker.

Digitized by Google

Alle eigentliche Zuckertarten lassen sich durch irgend eine Einwirkung zuletzt in Traubenzucker verwandeln; dieser ist aber unfähig, in eine andere Zuckerart umgewandelt zu werden. Außer den genannten Verhältnissen unterscheiden sich die Zuckerarten noch durch folgende: sie sind theils krystallisirbar, theils nicht, lösen sich in verschiedenen Verhältnissen in Wasser und besitzen ein verschieden optisches Verhalten, indem sie das polarisirte Licht theils nach Rechts, theils nach Links, theils gar nicht ablenken.

Eigenschaften des Zuckers. Zusatz zu 2. B. S. 520. Der Zucker verwandelt sich, einer Hitze von 180° ausgesetzt, in eine klebrige farblose Flüssigkeit, welche nach raschem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse erstarrt (Gerstenzucker), die nach längerem Aufbewahren undurchsichtig wird (abstirbt), und beim Zerschlagen alsdann die gewöhnlichen Spaltungsflächen der Zuckerkrystalle zeigt.

Die in der Kochhitze gesättigte Auflösung des Zuckers in Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, festen, aus kleinen aneinanderhängenden Krystallen gebildeten Masse; eine kalte, gesättigte Auflösung besitzt eine dickflüssige, zähe Beschaffenheit, wird sie längere Zeit hindurch bei einer ihrem Siedpunkte nahen Temperatur erhalten, so verliert der Zucker seine Fähigkeit zu krystallisiren. Beim Sieden von concentrirtem Zuckersyrup zerplatzen die Dampfblasen der dickflüssigen Beschaffenheit der Flüssigkeit wegen mit einem bemerkbaren Geräusch. Zusatz von $\frac{1}{10}$ Klee-, Zitronen- oder Äpfel-Säure macht den siedenden Zuckersyrup augenblicklich dünnflüssig; er verliert dadurch seine Krystallisationsfähigkeit, ohne daß sie ihm durch Behandlung mit Alkalien wieder gegeben werden kann; er bleibt übrigens gährungsfähig. Bei der Behandlung des Zuckers mit Vitriolöl entsteht neben den 2. B. S. 521 aufgeführten Produkten auch Zuckerschwefelsäure. Wird eine concentrirte Lösung von Rohrzucker bei freiem Luftzutritt und unter steter Erneuerung des Wassers constant bei 105—106° gekocht, so geht er in Syrupzucker über. Diese Umwandlung des Zuckers geht um so schneller von Statten, je höher die Temperatur ist. Das dem Rohrzucker eigenthümliche Rotationsvermögen nach rechts wird nach und nach immer schwächer und ist in einem gewissen Zeitpunkt 0; dann erfolgt die Rotation in umgekehrter Richtung, nimmt nach einiger Zeit wieder ab, und verschwindet endlich gänzlich.

Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien sind schon im 2. B. S. 522 erwähnt worden. Der Zucker, 2 Atome Wasser enthaltend, verliert in diesen Verbindungen 1 Atom Wasser, an dessen Stelle 1 Atom der alkalischen Basis tritt; die unlösliche bassische Bleiverbindung enthält 2 Atome Bleioxyd. Nach Souberain ist der Zucker nach der Formel $C_{24}H_{36}O_{18}$ zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand noch 4 Atome Wasser; dieses letztere kann ganz oder theilweise durch Basen ersetzt werden. Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien lösen viele schwere Metalloxyde wahrscheinlich zu Doppelverbindungen auf, die sich aber nicht in Krystallen darstellen lassen. Die alkalischen Salze in Auflösung ziehen an der Luft

Digitized by Google

ſchnell Kohlenſäure an, wodurch der Zucker in Freiheit geſetzt wird und ſein ſüßer Geſchmack wieder hervortritt. Bei Überſchuß von Alkali ſcheinen dieſe Auflöſungen ſich bei langem Aufbewahren zu zerlegen.

Zuckerkali wird dargeſtellt, wenn man zu einer in der Wärme geſättigten alkoholiſchen Löſung von Rohrzucker nach dem Erkalten ſo lange eine Löſung von reinem Kali in Alkohol ſetzt, als noch ein Niederſchlag entſteht. Derſelbe wird mit heißem Alkohol gewaſchen und über Schwefelſäure getrocknet. Das Zuckerkali iſt vollkommen weiß, zerreiblich, an der Luft Feuchtigkeit anziehend, durchſcheinend, in Bruch glänzend und ſtark alkaliſch reagirend und ſchmeckend. In Waſſer und in verdünnter Kalilauge iſt es in allen Verhältniſſen löslich; in abſolutem Alkohol iſt es aber nur wenig, deſto leichter aber in einer alkoholhaltigen Zuckerlöſung löslich. Es ſchmilzt bei 100° zu einer zähen Maſſe; bei 110° wird es zerſetzt, ſich dunkler färbend. Beim Verbrennen bläht es ſich ſtark auf; durch Kohlenſäure wird es, wie oben angeführt wurde, zerlegt. Die Löſung des Zuckerkalis gibt, zu einer Auflöſung des Kupfervitriols getröpfelt, einen hellblauen Niederſchlag, der ſich in überſchüſſigem Zuckerkali mit himmelblauer, in's Grünliche ſich ziehender Farbe auflöſt. Die eſſigſauren Bleiſalze geben mit Zuckerkalilöſung einen weißen, ſich in Überſchuß der letzteren wieder löſenden Niederſchlag. Wenn Zucker mit Kalilauge gekocht wird, ſo färbt ſich die Auflöſung gelb und braun; der Zucker ſcheint dabei in Traubenzucker überzugehen, aus welchem das Kali durch Entziehung und Erſetzung von Waſſer durch dieſe Baſe eine eigenthümliche Säure, die Kalizuckerſäure, bildet.

Über das Verhalten des Zuckers zum Kalk ſ. 2. B. S. 522. Einfacher Zuckerkalk entſteht, wenn man zu Kalkbrei ſo lange concentrirten Zuckerſyrup ſetzt, bis vollſtändige Löſung erfolgt iſt, und die Löſung mit Alkohol verſetzt. Der Zuckerkalk ſcheidet ſich als ein zäher Präcipitat aus, der mit Alkohol gewaſchen, zwiſchen Löſchpapier gepreßt und über Schwefelſäure getrocknet wird. Der Zuckerkalk läßt ſich getrocknet leicht zu einen feinen weißen Pulver zerreiben, ſchmeckt kalkartig und reagirt alkaliſch. Friſch niedergeſchlagen, iſt er in kaltem Waſſer und verdünntem Alkohol leicht löslich. Getrocknet löſt er ſich nur langſam in Waſſer. Die wäſſerige Löſung ſcheidet beim Kochen das Aufgelöſte in Geſtalt einer Gallerte aus, welches ſich nach dem Erkalten wieder löſt.

Anderthalb Zuckerkalk bildet ſich jedesmal, wenn Zucker mit einem Überſchuß von Kalk zuſammengebracht wird; er wird daher am leichteſten dargeſtellt, wenn man zu einer Zuckerlöſung einen Überſchuß von Kalkmilch ſetzt, oder wenn man ein inniges Gemenge von Kalk und Zucker mit einem halben Theil Waſſer vermiſcht, wobei die Temperatur von 16 bis auf 40° ſteigt. Der trockne anderthalb Zuckerkalk iſt weiß und trocknet in dünnen Lagen in Blättchen ein, welche das Anſehen von arabiſchem Gummi haben. Riecht ſehr angenehm; iſt in Waſſer löslich, ſich beim Erkalten der Löſung wieder ausſcheidend. Unlöslich in ſtarkem Alkohol, wenig löslich in verdünntem Alkohol. Iſt die Verbindung ſo ſtark getrocknet, daß ſie hellbraun

Digitized by Google

geworden, und wird sie dann schnell erhitzt, so verbrennt sie unter Funkensprühen, wie ein feuchter Teig von Schießpulver. Werden beide Verbindungen des Kalks schnell stark erhitzt, so entwickelt sich ein Geruch nach brennendem, faulem Holz. Wird dann die Erhitzung schnell unterbrochen, so bleibt ein brauner, pulveriger Rückstand, aus welchem Essig Moder abscheidet. Aus beiden Verbindungen läßt sich der Zucker unverändert abscheiden. Braconnot beobachtete, daß eine Auflösung von Zuckerkalk nach 4 Jahren, in einem nicht hermetisch verschlossenen Gefäß aufbewahrt, einen weißen Niederschlag absetzte, der aus kohlensaurem, kleesaurem Kalk und einem andern Kalksalz bestand, dessen Säure nicht krystallisirbar ist, von sehr saurem Geschmack, welche Bleisalze in weißen, in freien Säuren löslichen Flocken niederschlägt. Die Flüssigkeit, aus der sich die genannten Kalksalze abgesetzt hatten, enthielt unkrystallisirbaren Zucker, sodann eine andere Materie, die in Verbindung mit Kalk beim Zusatz von Alkohol als schleimige Masse gefällt wird. Zusatz von Schwefelsäure fällte daraus Gyps unter Entwicklung von Essigsäure.

Der Zucker verbindet sich auch mit Salzen. Eine Auflösung von 1 Thl. Kochsalz und 4 Thln. Zucker setzt bei langsamem Abdampfen in trockner Luft zuerst Krystalle von Kandiszucker ab, zuletzt erhält man aus der Mutterlauge wohlausgebildete Krystalle der Kochsalzverbindung; sie besitzen einen süßsalzigen Geschmack und sind in feuchter Luft zerfließlich. Auch Borax geht mit dem Zucker eine Verbindung ein. Löst man Borax und Zucker zusammen in Wasser auf und verdunstet die Lösung bis zur Syrupsdicke, so schießt nach einigen Tagen Borax daraus an und aus dem übrig gebliebenen Syrup wird durch Zusatz von Alkohol eine zähe, schwerflüssige Masse abgeschieden, welche aus Zucker und Borax besteht.

Eine Zuckerauflösung von ungefähr 1,050 spec. Gewicht geht unter der Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments bei gewöhnlicher Temperatur unter gewissen Umständen sehr schnell in eine Art schleimige Gährung über, so daß die Masse in sehr lange Faden ausgezogen werden kann. Der Zucker verschwindet nach und nach; es entsteht gummiartiger Schleim, Syrupzucker und eine höchst geringe Menge Säure, wahrscheinlich Milchsäure. Später treten dann andere Zersetzungen ein. Über das Verhalten von Zuckerlösungen gegen Luft, Wärme, Alkalien u. s. w. hat Hochstädter neuere Untersuchungen angestellt, die sich in den 29. B. d. Journals für prakt. Chemie mitgetheilt finden. Das Resultat dieser Untersuchungen ist kürzlich folgendes: 1) Eine reine Zuckerlösung verändert sich durch Einfluß der atmosphärischen Luft um so leichter, je mehr Berührungsflächen derselben dargeboten werden, bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Prozeß wird merklich gesteigert, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Körper enthält, von der Art, wie sie in den Zuckersäften der Rübe und des Zuckerrohrs vorkommen. Die Veränderung besteht in der Bildung einer neuen Zuckerart (Fruchtzucker). Bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper tritt eine secundäre Veränderung ein in der sogenannten schleimigen Gährung; unter gewissen Umständen kann aber auch

Digitized by Google

weinige und Milchgährung das secundäre Produkt seyn; 2) eine reine Zuckerlösung zersetzt sich beim Kochen während einer Zeit, welche den Kochoperationen im Großen gleichkommt, unmerklich; bei Gegenwart von stickstoffhaltigen Substanzen tritt aber, unter gleichen Umständen, eine bemerkbare Zersetzung ein; 3) die Kalkerde verändert die wässerige Zuckerlösung selbst bei 120° nicht. Sie schützt den Zucker vor der Einwirkung der Zersetzungsprodukte der stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen. Dagegen können Alkalien bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper unter gewissen Umständen die Veränderung des Zuckers befördern; 4) die stickstoffhaltigen Körper, welche in der Runkelrübe vorhanden sind, können sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Kochhitze, den Zucker auf die unter 1) angeführte Weise verändern und ihn bei höherer Temperatur in eine neue Zuckerart verwandeln; 5) die meisten Salze, vorzüglich aber die Chlorüre der Alkalien und alkalischen Erden, beeinträchtigen die Krystallisation des Zuckers, ohne ihn jedoch zu zersetzen oder zu verändern; 6) die Einwirkung saurer Körper jedwelcher Art auf Zuckerauflösungen ist bereits in den vorhergehenden mehr erörtert und auch von Hochstädter bestätiget worden.

Runkelrübenzucker. 2. B. S. 524. Es ist bekannt, daß sich der Runkelrübensaft an der Luft von oben herein allmählig dunkler, in flachen Gefäßen fast schwarz färbt, welche Färbung von abgeschiedenen schwarzen Flocken abhängt. Diese Flocken sind in Kali leicht löslich und geben in der Hitze Ammoniak. Der frische Rübensaft ist nie sauer. Beim Kochen scheidet sich Eiweiß aus, der Saft ist aber noch trübe, setzt man aber ein Kalksalz zu und erhitzt wieder zum Kochen, so wird der Saft weingelb und klar, wobei sich ein reichlicher Niederschlag, bestehend aus Kalksalzen und einer stickstoffhaltigen Substanz, absetzt. Kalkwasser fällt den so geklärten Saft immer noch reichlich; beim Kochen entwickelt sich dabei Ammoniak. Nach der Untersuchung von Hochstädter bestehen die mit dem Namen Eiweiß bezeichneten fremden organischen Substanzen des Rübensaftes wenigstens aus 4 Substanzen, doch sind die Verhältnisse, in denen sie vorkommen, bei verschiedenen Rüben aus verschiedenen Gegenden und Boden sehr variirend. Die Entwicklung von Ammoniak sowohl beim Läutern des Rübensaftes, sowie beim Abdampfen desselben, rührt von Zersetzung der in dem Safte enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen her. Außer den 4 genannten Substanzen finden sich noch stickstoffhaltige, durch salpetersaures Queckſilberoxyd fällbare Substanzen vor; Ammoniaksalze existiren aber darinnen nicht.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus den Runkelrüben geschieht auf zweierlei Weise: durch Auspressen und durch Maceriren der frischen Rüben, oder durch Auslaugung der getrockneten Rübensubstanz. Zur Abscheidung der im Rübensafte enthaltenen fremden Substanzen wird jetzt nur ausschließlich Kalk angewendet; es übt dieser Körper durchaus keine nachtheilige Wirkung aus; er ist aber unzureichend, da er eine Menge Substanzen aufgelöst läßt; bloß unter gewissen Umständen kann er nachtheilig einwirken; dies ist

Digitized by Google

der Fall, wenn der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird, oder vor dem Abdampfen fremde Zuckerarten enthält, denn diese werden durch die Alkalien zersetzt und vermehren noch die Menge der bereits vorhandenen fremden Stoffe. Die thierische Kohle ist bis jetzt das einige im Großen mit Vortheil anwendbare Mittel, die fremden Substanzen organischen und unorganischen Ursprungs aus dem Rübensafte zu entfernen; doch ist ihr hoher Preis ihrer Anwendung zu diesem Zweck sehr hinderlich.

Der Runkelrübenzucker hat eine überaus große Neigung, aus seinen concentrirten Auflösungen zu krystallisiren. Diese Eigenschaft macht ihn zur Bereitung mancher Syrupe und des Gerstenzuckers untauglich. Beim Kochen des letztern sondert er schon dann Krystalle ab, wenn die Zuckermasse die Morsellenconsistenz erreicht hat, oder er stirbt ab, wie man zu sagen pflegt.

Die mit dem Namen Krümmelzucker bezeichneten Zuckerarten, unter welchen man den Trauben-, Frucht- und Stärk-Zucker begreift, sind sich, wie auch schon im 2. B. S. 525 angedeutet wurde, in ihrer Zusammensetzung nicht ganz gleich. Die von Bentze mit dem Namen Fruchtzucker benannte Zuckergattung bezeichnet derselbe mit der Formel $C_{12} H_{24} O_{12}$. Sie findet sich in vielen süßen Früchten, namentlich in den völlig reifen Weintrauben und in großer Menge in dem flüssig bleibenden Theil des Honigs. Der Fruchtzucker entsteht bei der Einwirkung des Ferments auf gewöhnlichem Zucker und wird erhalten, wenn man die eingeleitete weinige Gährung nach einiger Zeit unterbricht, die Flüssigkeit filtrirt und abdampft. Dieser Zucker verliert, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sein Wasser vollständig. Zieht er an der Luft das verlorne Wasser wieder an, so geht er in eine andere Zuckergattung über, die man Traubenzucker genannt hat. Eigentlich sollte der hier bezeichnete Fruchtzucker Traubenzucker genannt werden, da er in den Trauben enthalten ist, und der von Bentze als Traubenzucker aufgeführte würde schicklicher mit dem Namen Stärkezucker bezeichnet werden.

Der Krümmelzucker unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien wesentlich von dem Rohrzucker. Während der letztere durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt und durch Erwärmen mit etwas verdünnter Säure in eine braune unlösliche Materie verwandelt wird, löst sich der Krümmelzucker in concentrirter Schwefelsäure mit schwachgelblicher oder bräunlicher Farbe auf, damit eine Verbindung (Zuckerschwefelsaure) bildend, welche von Barytsalzen nicht gefällt wird. Alkalien hingegen, welche in verdünnten Auflösungen die Farbe einer Rohrzuckerlösung selbst beim Sieden nur nach und nach ändern, bewirken beim Erhitzen mit Krümmelzucker augenblicklich die Entstehung einer braunen oder braunschwarzen Materie, in die sich bei Anwendung von Kali die ganze Quantität des Krümmelzuckers verwandelt. Auch lassen sich die Verbindungen dieses Zuckers mit den alkalischen Erden und dem Bleioxyd nur schwierig hervorbringen. (S. 2. B. S. 529.)

Durch Einwirkung verschiedener Agentien auf den Zucker bilden sich auch verschiedene Zersetzungsprodukte. So entstehen, wenn man Zucker mit

Digitized by Google

sehr verdünnter Schwefelsäure kocht, 2 dem Ansehen nach gleiche Substanzen, von welchen sich die eine in Alkalien auflöst, die andere aber darin unlöslich ist. Die letztere bezeichnen wir mit Sachulmin, die andere mit Sachulmsäure.

Das Sachulmin setzt sich bei langem Kochen einer Auflösung von Zucker in sehr verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure ab in Gestalt von braunen krystallinischen Flittern; von der stets beigemengten Sachulmsäure kann man es durch Behandlung mit Ammoniak, in dem das Sachulmin nicht löslich ist, trennen. Die Sachulmsäure gibt mit Alkalien und Ammoniak braune Auflösungen, woraus Säuren die Sachulmsäure als ein braunes Pulver ausscheiden, welches in Äther und Alkohol unlöslich ist; bei langem Sieden mit Wasser verliert sie ihre Löslichkeit in Alkalien, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Wird Rohrzuckerlösung lange Zeit in Berührung mit Alkalien und alkalischen Erden einer hohen Temperatur ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, es entsteht, wenn Zutritt der Luft stattfindet, durch Sauerstoffaufnahme Ameisensäure, die sich mit dem Alkali verbindet und 2 neue, von Peliko entdeckte Säuren, wovon die eine dunkelbraun und in Wasser unlöslich, die andere farblos und an der Luft zerfließlich ist. Die erstere bezeichnet Dumas Melasinsäure, die andere Glucinsäure. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Fall der Rohrzucker sich in Traubenzucker verwandelt, welcher durch Alkalien diese Veränderung leicht und schnell erleidet.

Wird ein Gemenge von 1 Thl. Zucker mit 8 Thln. Kalk in eine Retorte bis auf 140° erhitzt, so destillirt, wie auch schon Fremy (s. 2. B. S. 522) beobachtete, indem sich die Masse aufbläht, eine brennbare Flüssigkeit über, welche ein Gemeng von Aceton mit Metaceton ist, begleitet von brennbaren Gasen. Zusatz von Wasser scheidet das Metaceton ab. Durch Rektifikation erhält man die zuletzt übergehenden Portionen rein. Das Metaceton ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, bei 84° siedend und sich mit Alkohol und Äther mischend, aber nicht mit Wasser.

Der Verwandlung des Zuckers bei einer Temperatur von 180° in Caramel ist schon oben gedacht worden. Bei der Bildung desselben entwickelt sich außer Wasser, was von Spuren eines brenzlichen Öls und Essigsäure begleitet ist, kein anderes Produkt. Man erhält den Caramel vom Zucker und einem bitterschmeckenden Produkt, was denselben stets begleitet, frei, wenn man den Rückstand von der Schmelzung des Zuckers in wenig Wasser löst und die Lösung mit Alkohol mischt; der Caramel schlägt sich in diesem Fall im reinen Zustande nieder, während die Beimischungen gelöst bleiben.

Reiner Caramel stellt ein tief dunkelbraunes oder schwarzes Pulver dar, das, sich leicht in Wasser lösend, diesem eine schöne Sepiafarbe ertheilt; die Auflösung ist geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, welche basische Bleisalze sowie Barytwasser niederschlägt. In Alkohol ist der Caramel unlöslich. Die Produkte der trocknen Destillation des Zuckers sind im 2. B. S. 521 angegeben worden.

Digitized by Google

Die Oxydationsprodukte des Zuckers bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure sind ebenfalls oben beschrieben worden. Eines dieser Produkte, welches von Scheele für Äpfelsäure gehalten wurde, ist eine eigenthümliche Säure, die den Namen Zuckersäure, Pseudoäpfelsäure, Hydroxalsäure erhalten hat. Man bereitet diese Säure, indem man 1 Thl Zucker mit 2 Thln. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser erhitzt, so lange man noch Einwirkung bemerkt, worauf man die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung versetzt und das gefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Um sie rein zu erhalten, sättigt man sie mit Kali, entfärbt die Lauge mit Kohle und scheidet durch Verdunsten aus der filtrirten Flüssigkeit das zuckersaure Kali in Krystallen ab. Man stellt nun aus diesem Salz mittelst Bleizucker auf's Neue zuckersaures Blei, und durch Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff die reine Säure dar. Die Zuckersäure ist im concentrirten Zustand ein sehr saurer farbloser Syrup, in dem sich nur schwierig Zuckersäure-Krystalle absetzen. Sie ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf und fällt Baryt und Kalkwasser in weißen Flocken, die in einem Überschuß der Säure sich wieder auflösen; sie schlägt Kalk und Barytsalze nicht nieder, ebenso wenig bringt sie in salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag hervor; setzt man aber zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag, der bei dem gelindesten Erwärmen zum Metall reducirt wird, was die Oberfläche mit einem glänzenden Überzug bedeckt. Ihre wässerige Lösung bedeckt sich nach einiger Zeit mit Schimmel. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird sie in Kohlensäure und Sauerkleesäure verwandelt; mit Braunstein und Vitriolöl erhitzt, liefert sie Ameisensäure. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich.

Syrupzucker. Unter Syrupzucker versteht Bentzke die Zuckerart, welche erhalten wird, wenn eine wässerige Lösung von Rohrzucker so lange gekocht wird, bis kein Zeichen irgend einer Polarisation mehr beobachtet werden kann. Derselbe bildet sich auch bei einer eigenthümlichen Art der schleimigen Gährung. Es scheint aber, den Versuchen von Souberain zufolge, daß dabei Fruchtzucker (Traubenzucker) entsteht, und daß der Syrupzucker von Bentzke nur ein Gemenge von diesem und Rohrzucker ist. Der sogenannte Schleimzucker (s. 2. B. S. 530) scheint keine eigenthümliche Art auszumachen, sondern eine Verbindung des gewöhnlichen Zuckers oder ein Produkt der Einwirkung fremder Materien auf den Zucker zu seyn. Der bei dem Raffiniren des Rohrzuckers abfallende Syrup enthält Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche durch Alkalien entstehen. Es ist wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche kochender Rohrzuckersyrup erleidet, wenn demselben selbst kleine Mengen organischer Säuren zugesetzt werden, auf eine Umwandlung des Zuckers in Traubenzucker beruht, welcher die Fähigkeit besitzt, mit den zugesetzten Säuren sich zu verbinden. Diese neuen Verbindungen besitzen den süßen Geschmack des Zuckers und die Eigenschaft, bei Zusatz von Hefe in Gährung überzugehen, allein sie sind unkrystallisirbar,

Digitized by Google

werden bei ſtarker Concentration in der Wärme nach dem Erkalten feſt und dieſe feſte Maſſe zerfließt an der Luft zu einen Syrup. Die mit dem Zucker auf dieſe Weiſe Verbindungen eingehenden Pflanzenſäuren können durch Alkalien nicht mehr von dem Zucker getrennt werden, ſie rauben dem Zucker ſeine Kryſtalliſirbarkeit. Das Vorhandenſeyn dieſer Verbindungen iſt Urſache, daß man aus ſüßen Pflanzenſäften, welche eine ſaure Reaktion beſitzen, keinen kryſtalliſirbaren Zucker erhält; ſie liefern zwar beim Abdampfen einen Syrup, der alle Eigenſchaften der Zuckerarten beſitzt, dem aber die Fähigkeit mangelt, regelmäßige feſte Formen anzunehmen.

Milchzucker. 2. B. S. 530. Formel: C24 H37 O19 + 5 Aq. Getrocknet C24 H38 O19 + 3 Aq., in Verbindung mit Bleioxyd, C24 H38 O19 + 5 PbO und C24 H38 O10 + 10 PbO.

Wird Milchzucker längere Zeit der Einwirkung der alkaliſchen Löſungen ausgeſetzt, ſo wird er, ähnlich wie der Traubenzucker, unter Bildung von Glucinſäure und Zuckerſäure zerſetzt. Mit Kali geht er eine Verbindung ein, wenn man zu einer Auflöſung von 1 Thl. Ätzkali und 3 Thln. Waſſer 7 Thle. gepulverten Milchzucker zuſetzt. Die Auflöſung, ein dickes und klares Fluidum bildend, gibt, mit etwas Waſſer verdünnt und mit Alkohol vermiſcht, einen Niederſchlag, der eine chemiſche Verbindung von 1 Atom Kali mit 2 Atomen Milchzucker iſt. Auch mit dem Natrum geht er eine ähnliche Verbindung ein. Die Auflöſungen dieſer Verbindungen des Milchzuckers mit Alkalien werden durch Kohlenſäure zerſetzt und der Milchzucker unverändert ausgeſchieden. Auflöſungen von kohlenſauren Alkalien mit Milchzucker gekocht, verlieren langſam die Kohlenſäure.

Zu Kalkmilch geſetzt, wird der Milchzucker aufgelöſt und durch Zuſatz von Alkohol die Kalkverbindung aus der vorher filtrirten Flüſſigkeit gefällt. Außer dieſer Verbindung gibt es noch eine andere, welche mehr Kalk enthält. Mit concentrirten Mineralſäuren liefert er, gleich dem Traubenzucker, Sachulmin und Sachulmſäure. Wäſſerige Arſenſäure nimmt, mit Milchzuckerauflöſung gemiſcht, nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe an; in Pulvergeſtalt abſorbirt der Milchzucker Ammoniak und ſalzſaures Gas. Er geht mit Bleioxyd eine Verbindung ein und iſt mit Hefe und in ſeiner Auflöſung in Milch der geiſtigen Gährung fähig.

Mehrere Arten von Eucalyptus auf Van Diemensland liefern nach Johnſton eine Art Manna in Lacrymis in bedeutender Menge. Dieſe Subſtanz iſt weich, undurchſichtig, gelblich, weniger ſüß als Rohrzucker; an Äther etwas Wachs abgebend und ſich in Alkohol bis auf einen kleinen Rückſtand von Gummi, in Waſſer aber faſt vollſtändig auflöſend. Aus der heißen alkoholiſchen Löſung kryſtalliſirt der Zucker in ſtrahlig gruppirten Prismen. Die Kryſtalle haben die Zuſammenſetzung des Traubenzuckers. Bei 200—212° ſchmilzt der Zucker; vorſichtig bis 180° erhitzt und 2—3 Stunden lang ſo erhalten, verliert er 7 Aeq. Waſſer ohne Zerſetzung und das trockne Pulver kann dann bis 300° erhitzt werden, ohne eine andere Veränderung, als einfache Schmelzung, zu erleiden.

Digitized by Google

Syrupi. 2. B. S. 589.

Zur Bereitung der sauren Fruchtsäfte bedient man sich in Frankreich und Belgien vorzüglich zweier Methoden. Entweder man bringt gleiche Theile der reifen Früchte (besonders Himbeeren und Maulbeeren) und grob gestoßenen Zucker in einen Kessel, erhitzt unter stetem Umrühren so lange zum Kochen, bis der erhaltene Syrup, kochend probirt, 30° B. zeigt und seiht durch; oder man nimmt den gegohrnen, entweder frisch gewonnenen und filtrirten oder nach Appert's Methode aufbewahrten Fruchtsaft, läßt darin den Zucker in einem Glaskolben oder einem Silberkessel bei gelinder Wärme zergehen und filtrirt; die französische Pharmac. schreibt ohne Unterschied 940 Thle. Zucker und 500 Thle. Saft; die belgische dagegen 2¼ Pf. Zucker und 1 Pf. Saft vor. Dabei ereignet sich aber der Übelstand, daß große Quantitäten mit der Zeit krystallinisch oder ganz fest werden, welches nach Leroy von den in den Früchten enthaltenen Pectin, bei den nach der zweiten Methode dargestellten aber in der zu geringen Menge des vorgeschriebenen Fruchtsaftes herrührt. Man muß daher diese Syrupe so viel dünner machen, als dies angeht, ohne die Gährungsfähigkeit herbeizuführen. Leroy empfiehlt in 2 Theile frischen Saftes 3 Thle. weißen trocknen Rohrzucker erst bei gelinder Wärme zergehen zu lassen und dann die Temperatur bis zum angehenden Sieden zu erhöhen; letzteres aus dem Grund, um die Reaktion der Pflanzensäure auf den Zucker zu beschleunigen, welche bekanntlich dem Zucker die Krystallisationsfähigkeit benehmen. Die so bereiteten Säfte halten sich sehr gut, ohne fest zu werden; sie haben einen angenehmen Geruch und den deutlichen Geschmack der entsprechenden Früchte.

Zur Bereitung der Kräutersaftsyrupe nehme man gleiche Theile des frischen Krautes (Herb. cichor. et fumar.), zerstoße sie ohne Wasserzusatz, presse stark aus, lasse durch mäßiges Kochen das Eiweiß gerinnen, filtrire, dampfe auf ¼ ab, setze dann das doppelte Gewicht Zucker zu und koche vollends bis auf ⅛ ein, lasse dann erkalten und ersetze die verdampfte Flüssigkeit durch gleiche Theile kalt geklärten und filtrirten Succus rec. expr. Chaerefol. et Nasturtii. Ein angenehmes Ersatzmittel des gewöhnlichen Kräutersafts.

Syrupus altheae. Dieser Saft wird häufig durch weißen Zuckersyrup ersetzt. Man kann dies leicht entdecken, da der Eibischsyrup durch Alkalien gelb gefärbt wird, der Zuckersyrup nicht.

Syrupus amygdalarum. Dieser Saft wird haltbarer, wenn man die dazu bestimmten Mandeln im geschälten Zustande mit Zucker (gleiche Theile Mandeln und Zucker) so lange stößt, bis das Öl sich ausscheidet, dann mit dem Wasser zur Emulsion macht, welcher man hierauf den nöthigen Zucker zusetzt. Hänle (Rep. 24. S. 123) bemerkte, daß der Mandelsyrup den Geruch des Moschus so einhüllte, daß derselbe fast ganz verschwunden war.

Syrupus domesticus. Bei der Bereitung dieses Syrups ist es am zweckmäßigsten, daß man den aus gleichen Theilen gereinigten Kreutz-

Digitized by Google

dornsaft und Zucker zusammengesetzten Syrup bis zur Syrupsconsistenz einkocht.

Syrupus rubi idaei. Auch aus den getrockneten Himbeeren läßt sich ein guter Syrup darstellen. Man übergießt einen Theil getrockneter Beeren mit 3 Thln. Wasser von 50° und läßt sie 48 Stunden lang stehen. Die Beeren quellen auf und müssen mit einem Holzspatel zerquetscht werden, wobei sich der Geruch nach frischen Himbeeren einstellt. Der sodann ausgepreßte Saft wird mit dem anderthalbfachen Gewicht Zucker versetzt, und auf die gewöhnliche Art zu Syrup verkocht. Der Syrup ist klar, von schöner rother Farbe, von angenehmen, natürlichen Himbeergeruch und ebensolch angenehmem, säuerlichem Geschmack. Dabei ist jedoch nicht zu übersehen, daß auch der aus den getrockneten Himbeeren bereitete künstliche Saft oder Aufguß vor der Syrupbereitung in weinige Gährung gehen muß, weil der Syrup außerdem wegen des aufgelösten Pectins mit der Zeit leicht gelatinirt.

Salicin. 1. B. S. 739.

Bereitung desselben. Die getrocknete oder frische Weidenrinde wird zerschnitten und daraus durch mehrmaliges Sieden mit Wasser alles Auflösliche ausgezogen. Die Abkochungen werden concentrirt und so lange mit Bleiglätte siedend behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint. Man entfernt aus der Flüssigkeit das Bleioxyd anfangs mit Schwefelsäure, zuletzt mit Schwefelbaryum, worauf man nach Abfiltriren des Schwefelbleies die Flüssigkeit bis zum Krystallisationspunkt verdunstet. Das sich ausscheidende Salicin wird dann durch wiederholtes Krystallisiren in reinem Zustande dargestellt. Nach Merck kann man aus einem mit frischer Weidenrinde kalt bereiteten wässerigen Auszug durch vorsichtiges Verdunsten krystallisirtes Salicin erhalten.

Durch das Bleioxyd werden aus dem Weidenrindenauszug das Gummi, der Gerbstoff und die extractiven Theile, welche das Krystallisiren des Salicins hindern, entfernt; das Bleioxyd, welches mit dem Salicin eine salzartige Verbindung eingeht, wird dann durch Schwefelsäure und Schwefelbaryum wieder davon getrennt, wobei dann das gebildete Schwefelblei sogleich als Entfärbungsmittel wirkt.

Durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird das Salicin in ein weißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, Salicetin, verwandelt. Dasselbe ist in Alkohol und Alkalien leicht löslich, aus welchen Lösungen es durch Säuren und Wasser wieder abgeschieden wird. Bei dieser Zersetzung des Salicins findet sich in der Flüssigkeit auch Traubenzucker. Wird das Salicin mit Chlor behandelt, so entsteht ein gelber krystallinischer Körper, welcher wasserhaltiges Salicin darstellt, in dem 4 Atom Wasserstoff ersetzt sind durch 4 Atom Chlor. Unterwirft man das Salicin mit saurem chromsaurem Kali der Destillation, so erhält man Ameisensäure, Kohlensäure und salicylige Säure. Das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu den Salicin findet sich im 1. B. S. 740 beschrieben. Wird Vitriolöl auf

Digitized by Google

einmal auf Salicin gegossen, so zerfällt es in Wasser und Olivin. In dem Augenblick, in welchem sich Schwefelsäure und Salicin berühren, entsteht ein Geräusch, und es entwickelt sich Wärme. Bei Zersetzung des Salicins durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen außer dem Rutilin noch andere Zersetzungsprodukte, namentlich Rufin. Dieses letztere wird auch bei Zersetzung des Phloridzin durch Schwefelsäure und durch Einwirkung der Wärme auf dasselbe erhalten. Wird Phloridzin bis auf 255° im Ölbad erhitzt, so entweicht Wasser, während Rufin zurückbleibt. Wird ein inniges Gemenge von Salicin und gebranntem Kalk destillirt, so bildet sich Spirol, bei der trocknen Destillation des Salicins für sich entsteht aber spiroylige Säure. Durch Einwirkung des Ätzkali auf Salicin in der Hitze wird Spiroylsäure gebildet und durch Kochen einer Salicinlösung mit Bleisuperoxyd erzeugt sich ameisensaures Bleioxyd und eine Verbindung von Salicin mit Bleioxyd. Nach Piria (pharmac. Centralbl. 1833 S. 607) soll das Salicin eine Verbindung von Zucker mit einem andern Körper, Saligenin, seyn. Man kann beide trennen, wenn man Salicin mit Synaptase einige Zeit in Berührung läßt und dann das Gemenge mit Äther behandelt. Das Saligenin geht in den Äther über, der Zucker bleibt im Wasser. Bei freiwilliger Verdunstung des Äthers bleibt das Saligenin in großen perlmutterglänzenden Tafeln zurück, welche von Schwefelsäure geröthet, von verdünnter Säure in der Hitze in Salicetin verwandelt werden, durch Salpetersäure in Salicylhydrür und Pikrinsalpetersäure übergehen und mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung geben.

Sanguis. 2. B. S. 557.

Die Blutkörperchen stellen platte, kleine Scheiben dar, an denen man einen minder durchsichtigen Theil, den Rand, wahrnimmt; unter dem Vergrößerungsglase sind sie blaß durchsichtig, nicht roth, sondern nur etwas dunkler, als das sie umgebende Medium. Neben diesen Blutkörperchen beobachtet man in der Flüssigkeit, wiewohl in geringerer Anzahl, deutlich begränzte, rundliche, unregelmäßige, zuweilen längliche Körperchen von körnigem Ansehen, die man als Lymphkörperchen bezeichnet hat. Vermischt man ungeronnenes Blut mit reinem Wasser, so ändern die Blutkörperchen schnell ihre Form, sich scheinbar zu einer rothen Flüssigkeit auflösend, die übrigens in Masse niemals klar und durchsichtig ist. Aus dem mit seinem 8fachen Volum Glaubersalzauflösung gemischten Blut setzen sich die Blutkörperchen in Gestalt eines rothen Bodensatzes nieder; die darüber schwimmende Flüssigkeit ist klar und verhält sich wie Serum. Das Fibrin, dessen Abscheidung durch das Glaubersalz verhindert wurde, scheint in den löslichen Zustand übergegangen zu seyn, wo es alle Eigenschaften des Albumins erhält. Durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt, stellen die Blutkörperchen eine an der Oberfläche hellrothe, nach innen dunkelrothe, plastische Masse von Honigconsistenz dar. Als ihre Hauptbestandtheile lassen sich darin Fibrin und Albumin, das letztere in Verbindung mit dem Farbstoff des Bluts, nachweisen. Das Fibrin gibt sich leicht in den Blutkörperchen zu erkennen, wenn man

Digitized by Google

sie mit einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung zerreibt und heftig schüttelt, es entsteht eine trübe, blutrothe Flüssigkeit, die bei ruhigem Stehen Fibrin absetzt.

Blutroth (2. B. S. 554). Als ein den Blutkörperchen eigenthümlicher Bestandtheil muß die Materie angesehen werden, von welcher das Blut seine rothe Farbe erhält. Bis jetzt ist es nicht gelungen, diesen rothen Farbstoff in reinem Zustande darzustellen und die im 2. B. S. 555 und 996 beschriebenen Methoden zur Darstellung eines solchen liefern blos Zersetzungsprodukte des rothen Farbstoffs, wie dies mit dem Hematosin der Fall ist. Das Wasser, womit man frischen Blutkuchen ausgewaschen hat, enthält den rothen Farbstoff des Bluts in Auflösung. In dieser Flüssigkeit läßt sich die Gegenwart von Albumin leicht darthun s. 2. B. S. 556. Der rothe Farbstoff ist offenbar in den Blutkörperchen in chemischer Verbindung mit dem Albumin enthalten, in welchem er diesem in allen Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, folgt. Das Albumin-Blutroth ist mit Salzauflösungen mischbar ohne Fällung; durch Säuren und Alkalien wird es in seinem Verhalten wesentlich verändert, indem es in Berührung damit seine rothe Farbe sowohl, wie alle seine übrigen Eigenschaften einbüßt. Frisch aus dem Blutkuchen dargestellt, ist die Verbindung des Albumins mit dem rothen Farbstoff des Bluts dunkelroth; diese Farbe wird fast schwarzroth, wenn sie in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Da das Albumin farblos ist, so beziehen sich alle im 2. B. S. 556 beschriebenen Farbeveränderungen nur auf den damit verbundenen Farbstoff, dessen Farbenwechsel von einer Zersetzung oder darauf beruht, daß er eine neue Verbindung eingeht. Das Albumin-Blutroth, in gelinder Wärme eingetrocknet, löst sich wieder in Wasser; wird es mit Alkohol und Äther digerirt, so lösen beide aus dem Albumin-Blutroth geringe Quantitäten von fetten Substanzen auf. Aus der wässerigen Auflösung wird es bei 80° vollständig im geronnenen Zustand ausgeschieden; das gekochte Albumin-Blutroth wird beim Trocknen schwarzroth, beim Pulvern wird es heller roth; es ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich; leicht löslich hingegen in Ätzalkalien. Wird das gekochte Albumin-Blutroth noch feucht in verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst und abgedampft, so coagulirt diese Auflösung beim Verdampfen, eine Eigenschaft, die dem Albumin für sich abgeht.

Es ist schon im 2. B. S. 557 die Vermuthung ausgesprochen worden, daß sich das Eisen im Blutfarbestoff als Eisenoxyd befinden könne und in der That zeigt auch das Verhalten des rothen Farbstoffs im Blut gegen Alkalien, Blutlaugensalz und Gallustinktur, welche keine den gewöhnlichen Eisenreaktionen ähnliche Erscheinungen im Blute hervorbringen, daß das Eisen in dem Alkali des Bluts nur als Oxyd aufgelöst enthalten seyn kann. Rose hat auch gezeigt, daß Eisenoxyd in alkalischen Flüssigkeiten, welche organische Materien enthalten, leicht löslich ist, und durch Alkali also aus dem Blute in keiner Weise ein Niederschlag von Eisenoxyd entstehen kann.

Durch den Eisengehalt unterscheidet sich der Farbstoff des Bluts von

Digitized by Google

allen übrigen Bestandtheilen des Thierkörpers; es gibt außer dem Blutroth keinen, welcher Eisen enthält, und kann ein Eisengehalt irgendwo nachgewiesen werden, wie in der Muskelfaser, so ist derselbe abhängig von der Gegenwart von Blutroth. Nur Haare und Horn, die keine Rolle mehr in dem lebenden Körper spielen, geben in ihrer Asche einen Eisengehalt zu erkennen (s. Liebig in G. Handb. d. Pharmac. 5. Aufl. S. 1387).

In Entzündungskrankheiten bildet sich aus dem Blut eine Haut, die aus einer Verbindung von 2 Oxyden des Proteins: C40 H62 N10 O14 und C40 H62 N10 O15 + H2 O besteht. Eigentliches Fibrin ist darin wohl nicht enthalten. Die Entzündungshaut bildet sich aus dem Fibrin, nicht aus dem Albumin des Blutes. Das Fibrin nimmt sehr leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Sauerstoff aus der Luft auf, damit die 2 erwähnten Oxyde des Proteins erzeugend, man erhält solche durch anhaltendes Kochen von Fibrin in Wasser bei Luftzutritt. Der Antheil des Fibrins, welcher ungelöst bleibt, ist Bioxyd. Die genannten Oxydationsprodukte des Proteins kommen stets im Blute vor; sie bilden sich in der Lunge aus Fibrin, d. h. aus dem Bestandtheile des Bluts, der sich bei der Coagulation desselben zu Fibrin, zu Fasern und Bündeln vereinigt. Das in den Lungen oxydirte Fibrin ist der hauptsächlichste, wo nicht der einzige Träger des Sauerstoffs der Luft; es ist vorzugsweise der Stoff, aus dem sich Secreta bilden. Im Entzündungszustande ist eine viel größere Menge Oxyprotein im Körper vorhanden, als im gewöhnlichen, normalen Zustande darin gefunden wird. Der Entzündungsprozeß ist ein erhöhter Oxydationsprozeß, obgleich im geringen Grad fortwährend die Proteinoxyde im Blute gebildet werden. Das Fibrin ist namentlich, wie schon erwähnt, der Träger des Sauerstoffs im Blut neben dem Blutfarbestoff, und die Respiration ist ein wahrer Oxydationsprozeß. Alles, was beschleunigtes Athmen bedingt, starke Anstrengung, Fieber, kalte Luft u. s. w. kann Entzündung veranlassen. Die Folge der Entzündung ist die Umwandlung des Fibrins in Oxyprotein, den Hauptbestandtheil der Entzündungshaut. Im normalen Organismus tritt nun das oxydirte arterielle Blut in die Organe; hier geht das unoxydirte Protein unverändert in das venöse Blut über, das Oxyprotein aber gibt seinen Sauerstoff an die zu entfernenden Substanzen ab, wodurch einerseits Kohlensäure u. s. w., andrerseits wieder Protein entsteht. Es kann aber auch ein Theil des Oxyproteins zu Bildung von Zellgewebe, Haaren, Oberhaut u. s. w. verwendet werden (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII. S. 300).

Sapo. 2. B. S. 569. Zusatz zu den flüchtigen Fettsäuren.

Buttersäure. Die Buttersäure ist auch unter den Produkten der trocknen Destillation der Tabacksblätter befindlich; als buttersaurer Baryt ist sie auch in dem Leberthran enthalten. Erdmann und Marchand haben bei der Gährung verschiedener Samen unter Wasser die Bildung von Buttersäure beobachtet. Bei dieser Gährung, wobei die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen wurde (da durch Ausschließung derselben der Prozeß sich sehr verzögert), entwickelte sich anfangs reines kohlensaures Gas, später mit

Digitized by Google

Wasserstoffgas vermengt. Nach mehreren Wochen erst hört die Gasentwicklung auf; die Flüssigkeit riecht dann nach ranziger Butter und entwickelt mit Kali Ammoniak. Durch Destillation mit Phosphorsäure isolirt man leicht die Buttersäure, von deren Identität man sich durch Darstellung des Barytsalzes überzeugen kann.

Die Buttersäure bildet sich nach Pelouze und Gélis, wenn man eine Zuckerauflösung von 10° B. mit etwas Käse und einer zur Sättigung der sich bildenden Buttersäure hinreichenden Menge Kalk bei + 30° hinstellt. Es tritt bald eine ziemlich unregelmäßige Reaktion ein, begleitet von einer Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoffgas, die endlich einen Punkt erreicht, wo sich das freie Wasserstoffgas zur Kohlensäure dem Volumen nach wie 1 : 3 verhält. In diesem Zeitpunkt bildet sich die meiste Buttersäure und wenn endlich die Wasserstoffentwicklung aufhört, so enthält die Flüssigkeit fast nur buttersauren Kalk. Die gebildete Buttersäure beträgt etwas mehr als ½ des angewendeten Zuckers. Diese Bildung von Buttersäure rechtfertigt die bekannte Nachahmung des Rums durch Buttersäureäther und ist auch in physiologischer Beziehung von Wichtigkeit, was die Bildung von Fett aus Zucker und Stärke und die Milchsekretion anlangt. Man erhält die Buttersäure aus dem buttersauren Kalk, wenn man 1 Thl. desselben mit 3—4 Thln. Wasser, welches ¹/₁₀ Salzsäure enthält, destillirt, bis 1 Thl. übergegangen ist. Das Destillat, ein Gemenge von Wasser, Buttersäure, Salzsäure und Essigsäure, wird mit Chorcalcium behandelt, wobei es sich in 2 Schichten theilt, von denen die obere die Buttersäure enthält, letztere wird für sich so lange destillirt, bis nur noch ein kleiner, etwas gefärbter Rückstand bleibt. Die Säure wird rein erhalten, wenn man das Destillat kurze Zeit erhitzt und es nochmals rektifizirt. Eine Vergleichung mit der aus Butter dargestellten Säure bestätigte die vollkommene Identität beider.

Buttersäureäther. Wird nach Simon durch Destillation von Buttersäurehydrat, Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Der buttersaure Äther ist farblos, ölartig, von durchdringendem ätherartigen Geruch nach altem Käse; löst sich wenig in Wasser, in Alkohol und Holzgeist aber in allen Verhältnissen; er wird häufig angewendet, um dem gewöhnlichen Kartoffel- und Getreidebranntwein einen Rumgeschmack zu ertheilen.

Die oben S. 6 beschriebene Pseudo-Essigsäure hat Berzelius (Jahresber. XXII. S. 235) als ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure erkannt. Das mit dieser Säure dargestellte Bleisalz entwickelt, mit Schwefelsäure zersetzt, einen deutlichen Geruch nach Buttersäure. Filtrirt man die über dem Bleivitriol stehende saure Flüssigkeit und schüttelt solche mit Äther, so löst dieser Buttersäure daraus auf, destillirt man den Äther über Wasser und Barythydrat, so erhält man krystallisirten, buttersauren Baryt mit seinen bekannten Eigenschaften.

Von der Buttersäure verschieden ist die gleichfalls in der Butter vorkommende Butterölsäure. Sie wird erhalten, indem man geschmolzene Butter

Digitized by Google

so lange mit erneuerten Quantitäten kochenden Wassers schüttelt, bis dasselbe nicht mehr milchig und gefärbt erscheint. Beim ruhigen Stehen in einer Temperatur von 15—20° scheidet sich das Margarin in Körnern aus und wird durch Auspressen von dem vorhandenen Öl getrennt. Letzteres wird mit Kalilauge zu Seifenleim gekocht, dieser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Butterölsäure an Bleioxyd gebunden und das Bleisalz in Äther aufgelöst, wobei margarinsaures Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Das butterölsaure Salz wird durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene, mit Wasser ausgekochte Ölsäure durch Chlorcalcium von Wasser und durch Behandlung von Kohle vom Farbstoff befreit. Die Butterölsäure ist vollkommen klar, gewöhnlich etwas gelb gefärbt, bräunt sich, bis zu 100° erhitzt, und entwickelt Kohlensäure und Wasser in reichlicher Menge, worauf dann schon bei niedriger Temperatur eine farblose Flüssigkeit überdestillirt, während in der Retorte eine kleine Menge zurückbleibt. Von der Ölsäure unterscheidet sie sich wesentlich dadurch, daß sie bei der Destillation keine Fettsäure gibt. An der Luft absorbirt sie Sauerstoffgas in reichlicher Menge, wird dicklich, ohne aber Kohlensäure und Wasser zu bilden.

Sanguinarin.

Dieses Alkaloid wird aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis erhalten, wenn man die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol erschöpft und die Lösung mit Wasser und Ammoniak versetzt, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen und mit Wasser und Thierkohle gekocht wird. Nach dem Abgießen des Wassers wird das Gemenge von Base und Kohle mit Alkohol erschöpft, filtrirt und der Alkohol verdunstet, wobei die Base als eine perlgraue Masse zurückbleibt.

Mit mehr Vortheil bedient man sich zur Darstellung des Sanguinarin derjenigen Methode, welche Probst bei der Darstellung des Chelerythrins aus Chelidonium befolgte, welches dem Anscheine nach identisch mit Sanguinarin ist. Nach derselben erschöpft man die getrocknete und gepulverte Wurzel mit Äther, leitet in die filtrirte Lösung salzsaures Gas, welches unreines salzsaures Sanguinarin fällt, das man durch Abfiltriren vom Äther trennt, in gelinder Wärme trocknet, es hierauf in heißem Wasser auflöst und die Auflösung mit Ammoniak in Überschuß versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, in Äther gelöst, die Lösung durch Blutkohle entfärbt, filtrirt, durch Salzsäuregas gefällt; der Niederschlag, welcher reines, salzsaures Sanguinarin ist, wird wieder in Wasser gelöst und aus der Lösung das reine Sanguinarin ausgefällt. Bei der ersten Fällung bleibt etwas Sanguinarin in Gesellschaft eines schmierigen Harzes im Äther zurück; man kann den Äther abdestilliren, den Rückstand durch verdünnte Schwefelsäure ausziehen und die Lösung durch Ammoniak fällen. Man kann auch die Wurzel gleich mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, die Lösung mit Ammoniak fällen und den Niederschlag, wie oben angegeben, reinigen.

Das Sanguinarin ist ein gelbes, zerreibliches, geschmackloses Pulver,

Digitized by Google

das heftiges Niesen erregt, und sich in einer Atmosphäre, welche nur eine geringe Menge von sauren Dämpfen enthält, sogleich roth färbt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung, sehr bitter schmeckend, reagirt deutlich alkalisch. In der Hitze schmilzt das Salz, bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand verbrennend. Es neutralisirt die Säuren vollständig, mit diesen rothe, bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze bildend, deren Lösungen von Platinchlorid und Gallusinfusion gelbroth gefärbt werden. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Sanguinarin.

Das auf vorangeführte Weise bereitete salzsaure Sanguinarin ist eine zusammengebackene rothe Masse, die sich zerreiben läßt. Das Pulver erscheint unter dem Mikroscop als eine Anhäufung deutlicher Kryställchen. Es ist in Wasser und Alkohol, vorzüglich beim Erwärmen, leicht löslich, aber unlöslich in Äther.

Santonin. 1. B. S. 741.

Zur Darstellung des Santonins, welches in neuerer Zeit als ein vorzügliches Wurmmittel empfohlen wurde, empfiehlt Calloud (pharm. Centralbl. 1843 S. 844) folgendes Verfahren: Man nimmt 30 Kil. Semen contra, übergießt sie in einem großen Kessel mit hinreichendem Wasser und erhitzt zum Sieden; darauf fällt man durch Kalkmilch den Farbstoff und sättigt zugleich das Santonin, gießt ab, preßt den Rückstand aus, behandelt letzteren nochmals auf gleiche Weise, vereiniget dann beide Decocte, läßt sie absetzen, decantirt, dampft in einem geräumigen Gefäße bis zum gehörigen Grade ein, klärt dann die Flüssigkeit und seiht durch. Man raucht sie dann noch weiter ab und versetzt sie endlich in einer geräumigen irdenen Schüssel mit einem kleinen Überschusse von Salzsäure. Nach 24stündiger Ruhe hat sich das Santonin abgesetzt. Man wäscht es mit schwachem Weingeist ab, preßt es aus, löst es in kochendem Alkohol auf, behandelt es mit Thierkohle, und krystallisirt um. Die salzsaure Kalkflüssigkeit gibt nach längerem Stehen und weiterem Concentriren, nöthigenfalls nach Abstumpfung des zu großen Säureüberschusses mit etwas Kalkmilch, noch mehr Santonin. Mialhe ist damit beschäftigt, diese etwas ungenau beschriebene Methode näherer Untersuchung zu unterwerfen.

Solanin. 1. B. S. 693.

Nach Reuling werden zur Darstellung des Solanins die getrockneten, nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die saure Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und mit Ätzammoniak gefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit Ätzammoniak ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist, sodann in siedendem Alkohol gelöst, wo nach dem Erkalten das Solanin krystallisirt. Liefert der Alkohol, womit man den rohen Solaninniederschlag ausgekocht hat, nach dem Erkalten keine Krystalle, sondern nur eine Gallerte, die zu einer hornartigen Masse austrocknet, so beruht es auf der Gegenwart eines noch nicht näher bekannten Körpers, der durch Behandlung mit Alkalien (Ammoniak, Kalilauge ꝛc.)

Digitized by Google

hinweggenommen werden kann. Payen und Chevallier stellten aus den Beeren von Solanum verbascifolium Solanin dar, indem sie die Beeren mit Alkohol auszogen, den Auszug verdampften, den Rückstand mit Wasser behandelten, das wässerige Filtrat mit Magnesia versetzten, den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol auszogen, den Auszug mit Alkohol entfärbten und das Filtrat verdampften. Henri zieht die gepulverten Bittersüßstengel mit Alkohol von 0,865 spec. Gewicht, der mit $\frac{1}{4}$ Schwefelsäure angesäuert wurde, aus, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalkhydrat, schüttelt tüchtig, filtrirt nach einiger Zeit, zieht den Alkohol von dem Filtrat ab, wäscht den trocknen Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit sehr verdünnter wässeriger Schwefelsäure, so lange diese etwas aufnimmt, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ätzammoniak, wo Solanin als ein gallertartiger Niederschlag sich ausscheidet, das er mit kaltem Wasser wäscht, dann in Alkohol löst und verdampft.

Es ist schon im 1. B. S. 694 erwähnt worden, daß das Kartoffelsolanin von den aus den Bittersüßstängeln bereiteten verschieden seyn dürfte, und neuerdings hat Winkler (Repert. B. XXVI. S. 384) beide vergleichend geprüft und dabei folgende bemerkenswerthe Abweichungen beobachtet: Das Solanin der Kartoffeln bildet bekanntlich äußerst feine Prismen, während das Solanin der Bittersüßstengel auch nach der sorgfältigsten Reinigung nur zu einer undurchsichtigen, harzähnlichen, gelblich weißen Masse austrocknet, die, zu Pulver zerrieben, kreideweiß erscheint. Das Solanin der Kartoffelkeime wird in kaltem 80 Proc. Alkohol sehr wenig aufgelöst, reichlicher in kochendem; in Äther ist es fast unlöslich, in kochendem Wasser ebenso, dagegen ist das Solanin der Bittersüßstengel in 80 Proc. Alkohol ebenso, wie im absoluten Alkohol, sehr leicht und fast in jedem Verhältnisse löslich. Von Äther wird es indessen auch nur wenig aufgelöst, ebenso nimmt kochendes Wasser nur eine kleine Quantität davon auf. Im Geschmack, sowie im Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure, verhalten sich beide Solaninarten fast gleich. Das Solanin der Kartoffelkeime wird jedoch aus einer Auflösung durch Gerbsäure und Platin nicht verändert oder getrübt, dagegen die Auflösung des Bittersüßstengelsolanin von beiden Reagentien sogleich weißgelb getrübt wird. Von Quecksilbersublimat erleidet die Auflösung des Kartoffelsolanins keine Trübung, dagegen aber jene des Bittersüßstengelsolanins augenblicklich eine weiße Trübung erleidet, und später einen lockeren Niederschlag bildet.

Winkler bemerkte einmal bei der Darstellung des Solanins aus Kartoffelkeimen, daß der mit kalter, verdünnter Schwefelsäure gemachte Auszug, welcher anfangs scharf und kratzend schmeckte, den andern Tag fast geschmacklos war, wenigstens nur noch widrig erdig schmeckte. Das daraus dargestellte Solanin, obgleich beim Verbrennen vollständig flüchtig, löste sich nur schwierig in Säuren auf, dabei einen fremdartigen Körper hinterlassend, der sich wie Pflanzenwachs verhielt.

Baumann hat einige bisher noch ungekannte Salze des Solanins

Digitized by Google

dadurch dargestellt, daß er die betreffende Säure in Wasser auflöste, die Flüssigkeit erhitzte und nun Solanin so lange hinzufügte, bis nichts mehr davon aufgelöst wurde. Die filtrirte, klar ablaufende Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Wärme langsam abgedampft. Zu den krystallisirbaren Solaninsalzen gehören: das gerbsaure Solanin, das bernsteinsaure Solanin und das schleimsaure Solanin; letzteres krystallisirt sehr schön in büschelförmigen weißen Nadeln.

In den Lösungen des Solanins und seiner Salze bringt das Jod eine charakteristische, braune Färbung hervor. Eine ganz ähnliche, jedoch bestimmt unterschiedene Reaktion entsteht auch, wenn Jod und Jodkalien, oder Jod, Jodkalien und Schwefelsäure, letztere beide in wässeriger Lösung auf einander einwirken. Die Ursache derselben ist etwas sich bildende Jodwasserstoffsäure, welche das Jod mit brauner Farbe auflöst.

Silicia. 2. B. S. 585 u. 997.

Darstellung. Man erhält die Kieselerde auch außer der am angeführten Ort angegebenen Bereitungsweise auch durch Fällung der Kieselfeuchtigkeit mit Salmiak (Fuchs), oder man leitet Fluorsiliciumgas in Wasser und wäscht und glüht die gefällte Kieselerde.

Die natürliche und die künstliche, die krystallische und die amorphe Kieselerde schmilzt in der durch Sauerstoffgas angefachten Alkoholflamme oder im Knallgasgebläse zu einer klaren Glasperle. Die im Fluß begriffene Kieselerde läßt sich gleich Glas in Fäden ziehen; sie krystallisirt nie und bricht nie beim Erkalten. Tröpfelt man die geschmolzene Kieselerde in Wasser, so erhärtet sie zu einer wasserhellen Masse. Vor dem Gebläse zeigt sich die Kieselerde etwas flüchtig; Jeffreys leitete Wasserdampf in einen großen Ofen, in welchem Thonwaare über den Schmelzpunkt des Gußeisens erhitzt wurde. Hierbei verflüchtigten sich mit dem Wasserdampf über 200 Pf. Kieselerde; einige Pfund desselben hatten sich an der Stelle, an welcher der Wasserdampf eintrat, in Form eines Schnees abgesetzt. Dieses Verhalten der Kieselerde hat Aehnlichkeit mit dem der Borarsäure, die sich ebenfalls mit den Wasserdämpfen leicht verflüchtigt.

Die Kieselerde geht mit dem Wasser eine Verbindung ein. Der aus der Kieselfeuchtigkeit durch eine Säure oder durch Salmiak entstehende Niederschlag ist nicht, wie im 2. B. S. 586 angegeben worden, Kieselerde, der blos Wasser mechanisch beigemengt sey, sondern Kieselerdehydrat, welches sich durch Auswaschen mit Wasser rein erhalten läßt. Es stellt sich bei seinem Entstehen, so lange es noch von der wässerigen Flüssigkeit durchdrungen ist, als eine zusammenhängende durchsichtige Gallerte dar. Beim Trocknen in der Luft verliert es nicht bloß sein adhärirendes Wasser, sondern auch sein chemisch gebundenes, und wird zu einem weißen Pulver von trockner Kieselerde. Das Kieselerdehydrat löst sich besonders leicht in Wasser, wenn es denselben im Moment seines Entstehens dargeboten wird. Auch die durch Zersetzung des Fluorsiliciums mittelst Wasser erhaltene Kieselgallerte löst sich leicht zu einer geschmacklosen, Lakmus nicht röthenden Flüssigkeit auf. Die-

Digitized by Google

selbe setzt beim Abdampfen die Kieselerde als ein weißes, nicht krystallinisches Pulver ab. Diese befindet sich darin in einem besondern Zustand, da sie sich in Wasser wieder löst. War der wässerigen Kieselerde vor dem Abdampfen Schwefel- oder Salzsäure zugefügt, so bleibt unlösliche Kieselerde. Läßt man Fluorsiliciumgas durch krystallisirte Borarsäure absorbiren, und entzieht die Fluß- und Borarsäure durch einen großen Überschuß wässerigen Ammoniaks, so bleibt ein von diesen Säuren gänzlich befreites, sehr leicht in Wasser lösliches Kieselerdehydrat. Diese Auflösung läßt beim Kochen keine Kieselerde fallen, sie bleibt aber beim Abdampfen zur Trockne als ein unauflösliches Pulver zurück.

Daß sowohl die feuerbeständigen als auch die kohlensauren Alkalien auf nassem Wege die unlösliche Kieselerde in lösliche verwandeln, ist bereits oben im 2. B. S. 586 gesagt worden. Kocht man z. B. feingeriebene Kieselerde mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natrum, so wird sie nach und nach aufgelöst, ohne daß das Alkali seine Kohlensäure verliert. Ist die Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zur Gallerte. Verdünnt man die Lösung mit siedendem Wasser, so bleibt die Kieselerde, selbst nach dem Erkalten, aufgelöst; erst nach einiger Zeit setzt sich ein wenig ab, wenn das kohlensaure Alkali gesättigt war. Das Alkali in dieser Lösung kann man vollständig mit einer Säure sättigen, ohne daß sich Kieselerde abscheidet, zum Beweis, daß sie darin nicht vom Alkali, sondern vom Wasser aufgelöst erhalten wird.

Die Kieselerde hat unter allen leichten Metalloxyden die wenigsten basischen Eigenschaften; die lösliche Kieselerde wird zwar von der Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure in geringer Menge aufgelöst, welche Auflösung noch am leichtesten erfolgt, wenn man eine Verbindung der Kieselerde mit einem fixen Alkali, worin letzteres vorwaltet, mit einem Überschuß der sehr verdünnten Säure zusammenbringt, so daß die Erde im Moment ihrer Abscheidung vom Alkali eine zur Auflösung hinreichende Menge von Säure und Wasser vorfindet. Immer aber hält die Lösung auf 1 Atom Erde mehrere Atome Säure, und diese ist durchaus nicht neutralisirt. Aus der Lösung fallen Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natrum einen Theil der Erde gallertartig nieder. Dampft man die Auflösung der Kieselerde in einer verdampfbaren Säure (mit Ausnahme der Flußsäure) ab, so entwickelt sie Säure und Wasser und läßt zuerst Kieselerdehydrat in Gestalt einer Gallerte, dann beim Abdampfen bis zur Trockne reine Kieselerde zurück, die sich nach völligem Austrocknen in Wasser und Säuren unlöslich zeigt.

Mit stärkeren Salzbasen verbindet sich die Kieselerde zu salzartigen Verbindungen, welche man, da sie hierbei die Rolle einer schwachen Säure übernimmt, kieselsaure Salze nennt. Die Kieselsäure verbindet sich nach vorzüglich vielen Verhältnissen mit den Basen; am häufigsten kommen folgende vor: 1 Atom Basis auf ½, 1, 2, 3 und 4 Atom Säure. Es gibt viele kieselsaure Doppelsalze und zwar vorzüglich Verbindungen von kieselsaurer

Digitized by Google

Alaunerde mit einem andern kieſelſaurem Salz. Alle kieſelſauren Salze ſind in Waſſer unlöslich, mit Ausnahme des kieſelſauren Kalis und Natrums.

Kalium und Silicium vereinigen ſich zu einer dunkelgrauen Verbindung, die ſich in Waſſer unter Waſſerſtoffgasentwicklung zu kieſelſaurem Kali auflöſt. Einfach kieſelſaures Kali entſteht durch Zuſammenſchmelzen von 1 Theil Kieſelerde mit 2¼ Theil kohlenſaurem Kali. Es iſt ein waſſerhelles Glas, welches an der Luft zu der im 2. B. S. 598 beſchriebenen Kieſelfeuchtigkeit zerfließt. Die Kieſelflüſſigkeit iſt waſſerhell, ſchmeckt und reagirt ſtark alkaliſch und wirkt ätzend. Mit einer zur Sättigung des Alkali unzureichenden Menge Säure verſetzt, ſchlägt ſich eine Verbindung des Kalis mit überſchüſſiger Kieſelerde nieder, dagegen eine größere Menge der Säure die Kieſelerde als gallertartiges Hydrat ausſcheidet; doch bleibt um ſo mehr Kieſelerde in der Flüſſigkeit gelöſt, je verdünnter und mit je mehr Säure überſättigt ſie iſt.

Die Darſtellung des Glaſes als eine Verbindung eines feuerbeſtändigen Alkalis mit Kieſelerde iſt im 2. B. S. 589 beſchrieben worden. Das Glas iſt ein Gemiſch von kieſelſaurem Kali oder Natrum oder von beiden zugleich mit einem oder mehreren im Waſſer unlöslichen kieſelſauren Salzen, wie kieſelſauren Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Manganoxydul, Eiſenoxydul, Eiſenoxyd und Bleioxyd. Reines kieſelſaures Kali und Natrum oder ein Gemiſch aus beiden würde, ſelbſt bei einer ſolchen Menge von Kieſelerde, daß ein höchſt ſtrengflüſſiges Glas entſtände, durch Waſſer und Säuren angreifbar ſeyn. Kieſelſaurer Kalk iſt ebenfalls durch Säuren angreifbar, aber ſein Gemiſch mit kieſelſauren Alkalien nicht. Letztere Gemiſche ſind ſchmelzbarer als die einfachen kieſelſauren Salze und bedürfen eines geringeren Verhältniſſes von Kieſelerde, um dem Waſſer und den Säuren widerſtehen zu können. Sie enthalten auf 1 Atom Baſis 2—3 At. Kieſelſäure und noch weniger bei Gegenwart von Alaunerde. Das Glas iſt um ſo ſtrengflüſſiger, auch dem Waſſer und den Säuren um ſo beſſer widerſtehend, je mehr es Kieſelerde und Alaunerde hält; es iſt um ſo leichter zu ſchmelzen und durch Säuren und Waſſer anzugreifen, je mehr Kali, Natrum, Kalk-, Baryt- und Bittererde oder Bleioxyd in ihm vorwaltet; durch letzteres wird es vorzüglich leicht ſchmelzbar, weich, leicht ritzbar und durch Säuren angreifbar. Das Glas iſt nach Baudrimont und Pelouze um ſo glänzender und lichtbrechender, je größer das Atomgewicht der Baſen, die es enthält, alſo am meiſten das Bleioxyd-, dann das Baryt-, dann das Kali-, dann das Natrum-Glas. Dem Glas wird durch Waſſer um ſo leichter Kali oder Natrum nebſt etwas Kieſelerde entzogen, je reicher es an dieſen Alkalien, je feiner es gepulvert und je höher die Temperatur des Waſſers iſt. Von einer weißen Glasröhre abgefeiltes Pulver röthet feuchtes Curcumepapier; ebenſo verhält ſich fein gepulvertes Tafelglas. Waſſer mit Glaspulver im Agathmörſer gerieben, wird alkaliſch und giebt mit Salmiak Kieſelerdeflocken. Waſſer wird bei längerem Kochen mit Glas alkaliſch, und trübt ſich durch die ungelöſt bleibende Verbindung der Kieſelſäure mit

Digitized by Google

Kalk. Die Feuchtigkeit der Luft zieht aus dem Glas Alkali aus und läßt aus der Oberfläche desſelben eine Verbindung von mehr Kieſelerde mit Kalk zurück, oft Regenbogenfarben ſpielend. Bisweilen iſt dieſe oberflächliche Zerſetzung kaum ſichtbar; aber beim Erwärmen löſen ſich dann viele feine Schuppen ab, die Oberfläche des Glaſes matt, trüb und runzlich zurücklaſſend. Dieſer Fehler zeigt ſich bei ſolchem Glas, zu welchem, um Brennmaterial zu ſparen, zu wenig Kieſelerde genommen wurde. Glas, welches in Gräbern wenigſtens 3 Metres tief unter der Erde gelegen hatte, iſt beim Ausgraben weich, läßt ſich biegen, kneten und mit dem Meſſer zerſchneiden; aber der Luft ausgeſetzt, wird es in einigen Stunden wieder hart, und, wenn es zuvor gebogen oder gedreht worden war, ſo iſt es jetzt ſehr zerbrechlich.

Daß jedes Glas von der Flußſäure zerfreſſen wird, unter Bildung theils von Fluorſilicium, theils von Fluorſilicium-Kalium-Natrium-Calcium u. ſ. w., iſt ſchon im 1. B. bei dem Artikel Flußſäure erwähnt worden. Auch erhitzte concentrirte Phosphorſäure zerſetzt alles Glas. Kieſelſäure-ärmeres wird von kochendem Vitriolöl angegriffen; noch ſchlechteres, namentlich ſolches, welches beim Erhitzen matt wird, von kochender Salzſäure, Salpeterſäure und Königswaſſer, ſo daß nach dem Abdampfen derſelben ein matter Flecken bleibt. Die Säuren ziehen Kali, Natrum, Kalk und andere Baſen aus unter Abſcheidung gallertartiger Kieſelerde. Auf das gepulverte Glas wirken ſie noch ſtärker zerſetzend. Bei der Deſtillation von Salzſäure in einer grünen Glasretorte erhielt Heß ein kryſtalliſches Sublimat von Kieſelerde, während die Salzſäure Kali, Eiſenoxyd und Kieſelerde gelöſt hielt. Auch einige trockene Ammoniakſalze, in Glas erhitzt, greifen, beſonders bleihaltiges, an, wenn ſie eine ſtärkere Säure halten, z. B. ein Gemenge von ſalz- und ſalpeterſaurem Ammoniak, oder einfach- oder zweifach-ſchwefelſaures Ammoniak. Kali und Natrumlauge löſen die Kieſelerde des Glaſes um ſo leichter auf, je heißer und concentrirter ſie ſind. Auch in der Kälte löſt Ätzlauge aus der Glasflaſche, in der ſie aufbewahrt wird, etwas auf und veranlaßt öfters Zerreißen derſelben. Selbſt Ammoniak greift manches Glas an. Bleioxydhaltendes Glas ſchwärzt ſich außerdem beim Erhitzen in der Lampenflamme oder in Waſſerſtoffgas durch Reduktion des Bleies und mit Schwefelwaſſerſtoff durch Bildung von Schwefelblei (ſ. Gmelin Handb. d. Chemie. 4. Aufl. Art. Kieſelerde).

Prater erhielt durch dreiſtündiges heftiges Glühen eines Gemenges von 5—6 Vol. Kieſelerde mit 1 Vol. Kohle unter Kreide oder Sand ein ſchwarzes Glas, das keine Spuren eines ſchwarzen Pulvers zeigte. Die angewandte Kieſelerde war etwas kalihaltig. Flußſäure und ſtarke Ätzlauge löſten aus dem Glas die Kieſelerde auf und die Kohle fiel als ſchwarzes Pulver nieder. Eine Verbindung von Silicium mit Stickſtoff und Kalium hat Balmain (ſ. Journ. f. prakt. Chemie XXVII. S. 422) dargeſtellt.

Stannum. 2. B. S. 603. 999.

Fremy hat gezeigt, daß das ſogenannte Zinnoxyd keine baſiſchen Eigenſchaften beſitzt. Die Verbindungen mit Säuren ſind Doppelſäuren.

Digitized by Google

Beide Modifikationen des Zinnoxyds sind verschiedene Säuren und Fremy nennt die aus Zinnchlorid erhaltene Metazinnsäure. Letztere enthält mehr Wasser und ist daher leicht in die gewöhnliche Zinnsäure überzuführen. Zinnsaure und metazinnsaure Salze unterscheiden sich durch die Menge der Basis; sie schließen sich den phosphorsauren Salzen auch insofern ganz an, als zinnsaure Salze, mit Überschuß von Basis erhitzt, in metazinnsaure übergehen. Die metazinnsauren Salze der Alkalien krystallisiren sehr schön. Wenn man Zinnsäure in der Kälte mit Zinnchlorür behandelt, so wird sie oraniengelb, sich in eine dem chromsauren Chromoxyd analoge Mittelstufe, zinnsaures Zinnoxydul, verwandelnd.

Zinnoxydul. 2. B. S. 607. Das Zinnoxydul löst sich, wie am angeführten Ort gezeigt worden, in Ätzalkalien auf. Concentrirt man eine nur schwach alkalische Lösung, so fällt nach Fremy wasserfreies Zinnoxydul nieder; ist aber das Alkali im Überschuß und dampft man rasch ab, so erhält man ein zinnsaures Alkali. Kocht man Zinnoxydulhydrat mit wenig Alkali, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende, schwarze Krystallkörner, die bei 200° decrepitiren und in die schon von Gay-Lussac beschriebene, durch Kochen von Zinnchlorür mit Ammoniaküberschuß erhaltene olivengrüne Form des Zinnoxyduls übergehen. Noch schneller erhält man die schwarze krystallinische Form durch Kochen von Zinnoxydulhydrat mit concentrirter Chlorkalium- oder Salmiaklösung. Suspendirt man Zinnoxydulhydrat in einer schwachen Salmiaklösung und dampft ab, so erhält man ein rothes Zinnoxydul, welches durch bloßes Reiben in die olivengrüne Form übergeht. Das Zinnoxydul bildet demnach 3 verschiedene Zustände, nämlich schwarzes, olivengrünes und rothes Oxydul.

Zinnoxyd. 2. B. S. 609. Die höchste Oxydationsstufe des Zinns verhält sich unter allen Umständen als eine Säure. Behandelt man Zinnchlorid mit einem unlöslichen kohlensauren Salz, so fällt eine Säure nieder, die entschiedene saure Eigenschaften besitzt und selbst Lakmus röthet. Wird das Zinnchlorid mit kohlensaurem Kali behandelt, so fällt unlösliches zinnsaures Kali nieder. Die Verbindungen der Zinnsäure mit andern Säuren können nicht als Zinnoxydsalze, sondern als Verbindungen zweier Säuren betrachtet werden. Auch hat Chevreul nachgewiesen, daß sich das Zinnoxyd gegen den Farbstoff des Campecheholzes wie eine Säure verhalte. Die beiden Modificationen des Zinnoxyds sind auch verschiedene Säuren. Die durch Salpetersäure bereitete nennt Fremy Zinnsäure; die, welche man aus Zinnchlorid erhält, Metazinnsäure. Beide unterscheiden sich nur durch den Wassergehalt, indem die Metazinnsäure im freien Zustande mehr Wasser enthält, als die Zinnsäure. Erstere läßt sich daher durch gelindes Austrocknen in die letztere überführen. Die neutralen zinnsauren Salze sind nach der Formel Sn_3O_6, MO zusammengesetzt; die metazinnsauren Salze haben die Formel $Sn_3O_6, 3MO$. Erstere ist demnach eine einbasische, die Metazinnsäure eine dreibasische Säure. Aus dieser Zusammensetzung erklärt sich die von Fremy beobachtete Thatsache, daß die zinnsauren Salze beim

Digitized by Google

Erhitzen mit überschüssigem Alkali sogleich in metazinnsaure Salze übergehen. Die zinnsauren Salze erhält man durch Auflösen der durch Erhitzen von Salpetersäure mit Zinn bereiteten Zinnsäure in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur. Die metazinnsauren Salze entstehen entweder durch Auflösen der Metazinnsäure (aus Zinnchlorid mittelst eines unlöslichen kohlensauren Salzes gefällt) in Alkalien oder auch durch Glühen der Zinnsäure mit überschüssigem Alkali in einem Silbertiegel. Metazinnsaures Kali und Natrum krystallisiren leicht und schön. Behandelt man Zinnsäure kalt mit Zinnchlorür, so entsteht, indem die Säure sogleich oraniengelb wird und nur Salzsäure gelöst bleibt, eine neue Oxydationsstufe des Zinns, die als zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden muß, entsprechend dem molybdänsauren Molybdänoxyd (blauen Molybdänoxyd), dem wolframsauren Wolframoxyd, chromsauren Chromoxyd. Die Leichtigkeit, womit die Zinnsäure mittelst des Zinnchlorürs sich gelb färbt, kann in manchen Fällen als Kennzeichen der ersteren benutzt werden. Nach Fremy zeigt eine Metallsäure nur dann electronegative Eigenschaften, wenn sie mit Wasser verbunden ist; sie verliert den Charakter der Säure, wenn sie wasserfrei wird, und ihre Sättigungscapacität nimmt mit ihrem Wassergehalt zu. Die Verbindungen der Zinnoxyds mit Alkalien (die zinnsauren Alkalien) sind krystallisirbar. Das Kalisalz, welches man durch Auflösen des Zinnoxydhydrats in Ätzlauge erhält, schießt in Krystallen an, wenn man die Lösung im luftleeren Raume b s zu einer gewissen Consistenz verdunstet. Regelmäßige Krystalle werden nur aus einer weniger stark concentrirten Auflösung beim langsamen Verdunsten erhalten. Sie sind farblos, glänzend, kaustisch alkalisch schmeckend und sich leicht in kaltem und warmen Wasser lösend. Diese Krystalle zerfließen nicht an der Luft, ziehen aber Kohlensäure an. Das Natrumsalz wird auf dieselbe Weise erhalten, aber es krystallisirt schwieriger, weil es leichter löslich ist. Zinnsaures Ammoniak entsteht, wenn man feuchtes Zinnoxydhydrat in Ätzammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung auflöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Es trocknet zu einer gelblichen gallertartigen Masse an. Vermischt man eine Lösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak, so fällt eine weiße Gallerte nieder, die sich beim Waschen auflost. Das Barytsalz, ein weißes schweres Pulver darstellend, wird am besten erhalten durch Fällung des Kalisalzes mit salzsaurer Barytlösung. Zinnsaurer Kalk auf ähnliche Weise, wie das vorige Salz bereitet, fällt schwieriger nieder. Das Bleioxydsalz fällt weiß nieder, scheint aber größtentheils in der Flüssigkeit löslich zu seyn.

Zinnchlorür und Zinnchlorid geben beim Vermischen mit Cyankalium Niederschläge von Zinnoxydul und Zinnoxydhydrat, etwas Zinn bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Behandelt man Zinnsulphür mit einem großen Überschuß von Cyankalium kochend, so löst sich etwas Weniges auf, bei Zusatz von Säure zum Filtrat scheidet sich der gelöste Antheil als Sulphid ab. Wird Zinnsulphid mit Cyankalium erwärmt, so erhält man das Zinn zum Theil in Lösung, theilweise scheidet es sich als Zinnoxydhydrat ab.

Digitized by Google

Zinn und andere Metalle. 2. B. S. 617. Zur Erforschung der vorschriftsmäßigen Verzinnung der Bleifolien hat Friedmann (Repert. XXVII. B. S. 224) folgendes Verfahren angegeben: Man bringe auf die, vorher von etwaigen organischen Unreinigkeiten gereinigte Metallfläche mittelst eines dünnen Glasstäbchens salzsaure Goldauflösung; augenblicklich wird die getupfte Stelle, wenn sie Zinn war, schwarz, und diese Färbung wird, je nach der besseren oder schlechteren Verzinnung, dunkler oder heller ausfallen, wobei nicht die geringste Gasentwicklung bemerkbar ist, während eine auf dieselbe Weise getupfte zinnfreie Bleistelle unverändert bleibt, und sich nur ein weißer Rand, und nach freiwilliger allmähliger Verdunstung der Flüssigkeit ein weißer Fleck bildet. Zinkfolie bekommt mit obigem Reagens einen schwarzen Fleck, jedoch unter der charakteristischen Entwicklung von Wasserstoffgas. Das als Reagens anzuwendende Goldsalz muß saures Goldchlorid seyn, wie man es durch Auflösung des Goldes in Königswasser erhält.

Stramonin.

Das Stramonin ist in den Samen des Stechapfels (Datura Stramonium) neben Daturin (1. B. S. 753) enthalten. Man erhält es aus dem hellen Öl, welches sich ausscheidet, wenn der alkoholische, mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abdestillirt wird, in spießigen Krystallen. Durch Abwaschen mit kaltem Äther, Auflösen in heißem Äther und Krystallisiren wird das Stramonin rein erhalten. Es ist weiß, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther, fetten und ätherischen Ölen. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt. Es verbrennt mit stark rußender Flamme ohne Rückstand; vorsichtig erhitzt, läßt es sich fast unverändert sublimiren. Vitriolöl löst es mit lebhaft blutrother Farbe auf. Verdünnte Salpetersäure und Essigsäure zersetzen das Stramonin selbst beim Kochen nicht. Auch ätzende Alkalien üben keine Wirkung darauf aus. Es besitzt keine alkalischen Eigenschaften.

Strychnium. 2. B. S. 618 u. 1001.

Bekanntlich färbt sich das reine Strychnin durch Salpetersäure nicht. Wenn man aber diese Säure in Überschuß zusetzt, und das Gemenge 24 Stunden stehen läßt, so nimmt es eine Pistazienfarbe an, und Wasser fällt alsdann aus der concentrirten Auflösung desselben ein schwefelgelbes Pulver. Dieses Pulver löst sich in vielem Wasser mit einer gelben Farbe auf. Das Brucin färbt sich sogleich beim Zusammentreffen mit Salpetersäure dunkelroth. Es bildet sich alsdann ein rothgelber Körper, welcher hinsichtlich seiner chemischen Charaktere dem von dem Strychnin gegebenen Körper ähnlich ist. Daher zersetzt er sich, wenn man ihn in einer kleinen Röhre erhitzt, plötzlich, ohne zu detoniren, und explodirt ohne Geräusch. Diese beiden Körper lösen sich in siedendem Kali auf, und nehmen alsdann eine dunkle Farbe an. Sie enthalten offenbar die Bestandtheile des Dampfes der salpetrigen Säure. (Gerhardt's Journ. f. pr. Ch. XXVIII. S. 73.)

Digitized by Google

Von den Strychninsalzen wird auch das salzsaure Strychnin als Arzneimittel angewendet. Man erhält dasselbe ganz auf dieselbe Weise, wie das essigsaure Salz (2. B. S. 1001), indem man nur statt der Essigsäure reine Salzsäure nimmt. Das salzsaure Strychnin schießt in zarten, warzenförmig vereinten Nadeln an, die in Wasser leicht löslich sind.

Jodsaures Strychnin. Die Bereitung dieses Salzes ist im 2. B. S. 101 beschrieben worden. Das jodsaure Natrum aber, dessen man bei diesem Verfahren bedarf, bereitet man folgendermaßen: Eine beliebige Menge Jod wird in der 16fachen Menge Wasser vertheilt, in die Flüssigkeit dann so lange Chlorgas geleitet, bis unter öfterm Umrühren alles Jod aufgelöst ist und die Flüssigkeit eine schwache gelbliche Farbe angenommen hat, worauf gelöstes kohlensaures Natrum bis zur Neutralisation zugesetzt wird; man leitet abermals Chlor ein, bis das ausgefällte Jod wieder aufgelöst ist, sättigt von Neuem mit Natrumlösung und wiederholt das Einleiten von Chlor und Zusetzen von Natrum so lange, bis durch letzteres kein Jod mehr ausgefällt wird. Man filtrirt hierauf und dampft zur Krystallisation ab.

Marchand (B. Repert. 33. S. 230) empfiehlt folgendes neu entdeckte charakteristische Verhalten des Strychnins zur Entdeckung dieses Alkaloids: Wenn man etwas Strychnin mit einigen Tropfen concentrirter, $\frac{1}{100}$ ihres Gewichts Salpetersäure enthaltender, Schwefelsäure anreibt, so verschwindet dasselbe ohne weitere sichtbare Veränderung; fügt man aber nur eine Spur braunes Bleisuperoxyd hinzu, so entsteht augenblicklich eine prächtige blaue Färbung, welche schnell in Violett übergeht, dann roth und nach Verlauf einiger Stunden hellgelb wird. Keine andere Substanz verhält sich unter denselben Umständen ebenso. Bei äußerst geringen Mengen Strychnin ist es besser, dasselbe zuvor mit dem Bleisuperoxyd zu zerreiben und dann auf das Gemenge einen Tropfen Säure fallen zu lassen, worauf sich die oben beschriebenen Farbenveränderungen deutlich wahrnehmen lassen, selbst wenn die Quantität des Alkaloids nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Gran beträgt. Eine Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht ist zu dieser Prüfung am geeignetsten.

Sulphur. 2. B. S. 629.

Der Schwefel kommt in 3 verschiedenen, allotropischen Zuständen vor. In der ersten Form erscheint er mit gelber Farbe, in der zweiten ist er mehr oder weniger braun gefärbt und in den dritten Zustand geht der Schwefel über, wenn er bis zu 186—200° erhitzt wird (s. 2. B. S. 632). Frankenheim bezeichnet die erste Form mit $S\alpha$, die zweite mit $S\beta$ und die dritte mit $S\gamma$.

Der feste gelbe Schwefel, so wie er im Allgemeinen vorkommt, hat eigentlich keinen Geschmack und keinen Geruch, aber im geschmolzenem Zustand besitzt er einen eigenthümlichen charakteristischen, wiewohl schwachen Geruch. Der Schwefel läßt sich nur schwierig zu feinem Pulver zerreiben; er wird so elektrisch, daß er sich in dicken Massen an den Mörser und an das Pistill befestigt, und feinere Theile selbst in Folge ihrer wechselseitigen elektrischen Repulsion herausgeworfen werden. Er muß unter Wasser zerrieben

Digitized by Google

werden, und um ihn ganz fein zu zu bekommen, muß man ihn auf einem Reibstein mit dem Läufer behandeln und hernach in sehr gelinder Wärme trocknen.

Der Schwefel ist electropositiv nur gegen Sauerstoff, und bis zu einem gewissen geringen Grade gegen Chlor, Brom, Jod und Flnor, aber electronegativ gegen alle andern Körper.

Wird der Schwefel in einer kurzhalsigen Retorte mit Vorlage destillirt, so condensirt er sich zu braunem und zähen S_γ, der dann, wenn er hier allmählig erkaltet, flüssig wird und in die Vorlage tropft, worin er zu gelbem S_α erstarrt. Wird dagegen der Schwefel in einem offenen Gefäß gekocht, so daß sein Gas von der Luft, worin es sich verbreitet, condensirt wird, so fällt der Schwefel in Gestalt der sogenannten Schwefelblumen (2. B. S. 630) nieder.

Es ist im 2. S. 23 u. 648 der Verbindungen gedacht worden, welche mit dem Namen Schwefelsalze bezeichnet worden sind. Die electronegativen Metalle, welche Säuren bilden, geben mit Schwefel entsprechende Verbindungen, in welchen die Sauerstoffatome gegen eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen ausgewechselt worden sind. Sie werden Sulfide genannt, was dem Wort Säure entspricht, gleichwie Sulfuret einem Oxydul und Sulfurid einem Oxyd entspricht. Im Übrigen sind die Benennungsprincipien dieselben wie die für die Säuren. So sagen wir Arsenikſulfid, wenn die Verbindung der Arsensäure, und arseniges Sulfid, wenn sie der arsenigen Säure entspricht. Noch nicht von allen Grundstoffen, die Säuren bilden, kennen wir Sulfide; so z. B. bildet keiner von den einfachen Salzbildern ein Sulfid, wahrscheinlich deshalb, weil sie electronegativer sind, als der Schwefel. Von Bor und von Kiesel sind Schwefelverbindungen bekannt, die den Säuren dieser Radikale entsprechen, aber ob sie sich mit Schwefelbasen vereinigen, ist nicht untersucht. Die Sulfide sind im Allgemeinen so wenig in Wasser löslich, daß sie als darin unlöslich betrachtet werden können. Gewöhnlich bedürfen sie zu ihrer Existenz nicht der Gegenwart eines andern Körpers, mit dem sie sich vereinigen können, sowie verschiedene von den Säuren; aber mehrere von den stärkern derselben haben in isolirter Gestalt eine sehr geringe Beständigkeit, so daß sie beim gelinden Erhitzen ihren Schwefel verlieren, oder daß dieser einem großen Theil nach durch Kochen mit Terpentinöl ausgezogen werden kann, während sie dagegen in Verbindung mit einer Schwefelbasis ohne Zersetzung strenges Glühen vertragen, wenn die Luft dabei keinen Zutritt hat. Die stärkern derselben röthen feuchtes Lakmuspapier, jedoch nur schwach und langsam. Die Sulfide lösen sich in kaustischen Alkalien auf und dabei wechselt ein Theil des Radikals vom Sulfid seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus dem Alkali aus, während sich das Radikal des Alkalis mit Schwefel vereinigt zu einer Schwefelbasis, die sich mit dem Sulfid sättigt, und die neugebildete Sauerstoffsäure tritt mit unverändertem Alkali in Verbindung, so daß man dadurch immer ein Gemenge von einem Schwefelsalz und einem Sauerstoffsalz

Digitized by Google

erhält. Von Schwefelalkali werden sie dagegen ohne eine solche Zersetzung zu einem ungemengten Schwefelsalz aufgelöst.

Die Sulfide können dargestellt werden 1) dadurch, daß man das Radikal genau mit Schwefel in gehöriger Proportion mengt und das Gemenge gelinde erhitzt; gewöhnlich verflüchtigt sich aber hierbei der größte Theil des Schwefels, und es bleibt nur eine niedrigere Schwefelungsstufe zurück; 2) durch Schwefelwasserstoff, in welchem man die Säure gelinde erhitzt, oder den man in ein Gemenge der zu einem feinen Pulver geriebenen Säure mit Wasser leitet. Das Gas wird so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, worauf man das Gefäß verschließt und an einen lauwarmen Ort stellt. Der Wasserstoff, sich auf Kosten des Sauerstoffs der Säure zu Wasser oxydirend, setzt für jedes Atom aufgenommenen Sauerstoff 1 Atom Schwefel ab. Die Salze der Metallsäuren, auch die mit alkalischer Basis, lassen sich auf diese Weise in Schwefelsalze verwandeln, worin der Sauerstoff sowohl der Säure als auch der Base gegen Schwefel ausgewechselt ist. Man kann dann mit einer Säure das Sulfid niederschlagen, wobei sich die Schwefelbase auf Kosten des Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff entwickelt wird, welcher unter Aufbrausen weggeht; 3) durch Schmelzen einer niedrigeren Schwefelungsstufe von einem electronegativen Metall oder Kochen derselben mit einem Schwefelalkali im Maximum des Schwefelgehalts, wodurch ebenfalls ein Schwefelsalz erhalten wird, aus dessen Lösung in Wasser das Sulfid mit einer Säure niedergeschlagen werden kann. Es gibt Sulfide sowohl mit einfachem als mit zusammengesetztem Radikal. Zu denen, welche ein Metalloid als Radikal erhalten, gehören der Schwefelwasserstoff, das Stickstoffsulfid, die Sulfuride und Sulfide des Phosphors und das Kohlensulfid (Schwefelkohlenstoff). (Berz. Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. S. 844.)

Zusatz zu Schwefelkohlenstoff. (2. B. S. 639). Schulze (Journ. f. prakt. Chem. XXV. S. 105) befreite den Schwefelkohlenstoff von allem Schwefelwasserstoffgeruch, indem er ihn mit trockenem Bleiweiß schüttelte, bis letzteres sich nicht mehr bräunte, dann absetzen ließ und in einem bedeckten Trichter abfiltrirte. Abdestilliren dürfte vortheilhafter seyn, da bei dem Abfiltriren ein ziemlicher Verlust stattfindet.

Über die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff s. Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXXIII. S. 41.

Über die Verbindung des Schwefels mit Phosphor s. Berzelius in den Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIII. S. 129.)

Schwefelcyan. Schwefelcyanwasserstoffsäure. (1. B. S. 58. u. 2. B. S. 105. 775. 3. B. S. 204.) Der in der Schwefelcyanwasserstoffsäure enthaltene zusammengesetzte Salzbilder (das sogenannte Schwefelcyan) ist als eine Verbindung von 1 Aeq. Cyan mit 2 At. Schwefel zu betrachten. Er enthält also 1 At. Schwefel mehr, als der Zusammensetzung der Cyansäure proportional seyn würde. Berzelius (Lehrbuch d. Chem. 5. Aufl. S. 829) nennt diesen Stoff Rhodan, da er die

Digitized by Google

Eigenschaften eines zusammengesetzten Salzbilders hat, und nicht die eines Sulfids. Diese Veränderung des Namens erscheint um so nothwendiger, da es noch einen zusammengesetzten Salzbilder gibt, der als eine Verbindung des Cyans mit noch mehr Schwefel, und daher ebenfalls als ein Schwefelcyan betrachtet werden kann.

Das Rhodan hat nicht in isolirter Form dargestellt werden können. Versucht man es aus seinen Verbindungen mit Metallen oder mit Wasserstoff abzuscheiden, so daß es dabei nicht Gelegenheit hat, sich mit einem andern Körper zu vereinigen, so zerfällt es auf die Weise, daß ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs andere Verbindungen eingeht, während sich aller Schwefel mit dem Rest davon zu einem schwefelreicheren, zusammengesetzten Salzbilder, dem Xanthan, vereinigt. Die Zusammensetzung des Rhodans ist aus seinen Verbindungen mit Metallen ermittelt worden. Es besteht aus $C_2 N_2 S_2$. Es gibt mit Wasserstoff eine Verbindung, die eine Säure ist. und mit Metallen Verbindungen, welche Salze sind. Sie bilden sich, wenn man die Cyanüre der alkalischen Metalle mit Schwefel in gelinder Hitze zusammenschmilzt, wodurch unmittelbar eine Verbindung des Metalls mit dem Rhodan entsteht.

Die Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure), deren Bereitung im 1. B. S. 58 beschrieben worden ist, ist schon vor langer Zeit von Rink entdeckt worden, als derselbe einige von Winterl's Angaben über die Blutlaugensalze untersuchte. Er fand, daß die Verbindung dieser Säure mit Kali aus der gewöhnlichen gebrannten Blutlaugenmasse mittelst Alkohol ausgezogen, und die Säure dann durch Destilliren ausgeschieden werden könne. Die Rhodanwasserstoffsäure ist im Senfsamen gefunden worden; dieser enthält also entweder eine Rhodanverbindung oder es wird die Säure durch Einwirkung der bei der Analyse angewandten Reagentien gebildet.

Die wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure erhielt Wöhler durch gelinde Erhitzung des Rhodanqueckſilbers in einer Atmosphäre von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure oder von Schwefelwasserstoffgas. Das Metall vereinigt sich dann mit dem Chlor oder mit dem Schwefel und das Rhodan mit dem Wasserstoff. Die wasserfreie Säure condensirt sich an kälteren Stellen des Gefäßes zu einem farblosen Liquidum, das nach einigen Augenblicken gelb wird und kryſtallisirt. Aber nach sehr kurzer Zeit zerfallen die Kryſtalle zu Pulver, während sich gasförmige Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Das gelbe Pulver ist Xanthanwasserstoffsäure. Dieselbe Art von Zersetzung erleidet allmählig auch die concentrirte Lösung der Rhodanwasserstoffsäure in Wasser, wobei die Xanthanwasserstoffsäure aus der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Pulvers niederfällt. Die verdünnte Säure dagegen kann lange aufbewahrt werden.

Diese Säure besitzt keine von den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure mehr; sie gibt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind farblos und die meisten im Alkohol löslich. Ihre Reaction auf Eisenoxydsalze

Digitized by Google

ist im 1. B. S. 58 erwähnt worden. Durch Chlor wird sie zersetzt, wobei sich ein rothgelber Körper absetzt, der außer den Bestandtheilen des Rhodans auch Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Jod wird von der Säure mit dunkelrother Farbe aufgelöst, ohne daß sich dabei etwas abscheidet, Von der elektrischen Säule wird sie so zersetzt, daß sich am positiven Pole Xanthanwasserstofffäure und Cyangas absondern, am negativen Pole hingegen Wasserstoffgas entweicht. Sie ist weniger giftig als die Blausäure. Die Rhodansäure besteht aus 1 Atom Rhodan und 2 Atom Wasserstoff.

Xanthan und Xanthanwasserstoffsäure. Aus der liquiden Rhodanwasserstoffsäure scheidet sich bei Zutritt der Luft ein gelber Körper ab, den Wöhler Überschwefelcyanwasserstoffsäure nannte. Der Name Xanthanwasserstoffsäure ist von dem griechischen Wort ξανθος, gelb, abgeleitet, weil sowohl sie selbst, als auch viele ihrer Verbindungen mit Basen schön gelb sind. Diese Verbindungen sind wirkliche Haloidsalze, der Wasserstoff der Säure reduzirt die Sauerstoffbase zu Metall, welches sich mit einem in der Säure vorhandenen Salzbilder, dem Xanthan, vereinigt. Das Xanthan ist noch nicht in isolirter Gestalt bekannt.

Man erhält die Xanthanwasserstoffsäure auf die Weise, daß man Rhodankalium in seiner 4fachen Gewichtsmenge starker Salzsäure auflöst, wobei eine bedeutende Menge Chlorkalium ungelöst bleibt, oder sich, wegen seiner Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure, niederschlägt, wenn das Rhodankalium sich in concentrirter Auflösung befand. Das Chlorkalium wird durch Abfiltriren entfernt und das Gemenge 24 Stunden lang bei + 20 bis + 30° sich selbst überlassen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und ein wenig Blausäure entweicht. Während dessen fällt die Xanthansäure allmählig in Gestalt eines leichten krystallinischen Pulvers nieder, das man auf einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser abwäscht und trocknet.

Die Xanthanwasserstoffsäure ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, wird über + 150° zersetzt, ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas mehr in siedendem, aus dem sie dann beim Erkalten in prächtig gelben Nadeln anschießt. Von Alkohol und Äther wird sie in größerer Menge, als vom Wasser, aufgelöst. Alle diese Lösungen röthen Lakmuspapier, sie geben mit den Lösungen von essigsaurem Blei- und Kupferoxyd, Silberlösung, Sublimatlösung, Zinnchlorür, und in der Lösung von Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Andere Metallsalze geben keine Fällungen. Die Bleioxydverbindung ist eben so schön gelb, wie chromsaures Bleioxyd. Auch hat die Verbindung, welche sich in basischem essigsauren Bleioxyd bildet, dieselbe schöne Farbe. Wird die Xanthanwasserstofffäure in Chlorgas erhitzt, so bildet sich Chlorschwefel, Chlorcyan, Chlorwasserstoffsäure und ein brauner Körper. Von der Schwefelsäure und Salzsäure wird sie in der Siedhitze ebenfalls zerlegt. Das Xanthan besteht aus C2 N2 S3 und die Xanthansäure ist C2 N2 S3 + 2 H. Wenn man die Xanthanwasserstoffsäure über + 150°

Digitized by Google

erhitzt, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas, und in dem Retortenhals condensirt sich wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure, die sich dann hier in Xanthanwasserstoffsäure und Blausäure zersetzt. Über 200° entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, während sich Schwefel sublimirt. In noch stärkerer Hitze entweicht Ammoniak mit Zurücklassung von Melon, welches zuletzt beim Glühen Cyangas und Stickgas liefert, und ohne Rückstand zerstört wird.

Mit dem Ammoniak bildet die Xanthansäure ein neutrales, in Wasser lösliches Salz. Wird die Lösung dieses Salzes erwärmt, so verwandelt es sich, Schwefel ausscheidend, in ein basisches Salz. Auch wenn man die Xanthanwasserstoffsäure in flüssigem Ammoniak oder Ätzlauge auflöst und die Lösung erwärmt, so scheidet sich Schwefel ab, der aber, wenn man Ätzlauge angewandt hat, sich in dieser auflöst und Schwefelkalium bildet. Wird die Ammoniaklösung, aus welcher sich Schwefel abgeschieden hat, filtrirt und mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich Xanthanwasserstoffsäure nieder, aber in der Lösung bleibt ein anderer, weniger schwefelhaltiger Theil zurück, der jedoch nicht Rhodanwasserstoffsäure ist.

Der seither unter dem Namen Schwefelcyan aufgeführte Körper ist nach den Analysen von Parnell und Völckel aus $C_8 H_4 N_8 S_8 O$ zusammengesetzt. Wird Rhodankalium in einer concentrirten Lösung durch Chlorgas zersetzt, ohne daß man die Lösung abkühlt, oder wird die Lösung mit Salpetersäure vermischt und erhitzt, so bildet sich ein anderer gelber Körper, welcher dem vorhergehenden ähnlich ist, der aber auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen 9 At. Schwefel enthält oder 1 At. mehr als der vorhergehende. Feuchtes Chlorgas nimmt, wenn man ihn darin erhitzt, das neunte Schwefelatom daraus weg, und wandelt dasselbe in Schwefelsäure, während ein Körper übrig bleibt, der die Zusammensetzung der vorhergehenden hat.

An diese abgehandelten Säuren schließen sich noch diejenigen an, welche Berzelius (Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. S. 840) als Wasserstoffsäuren mit quaternärem Radikal aufgeführt hat. Dieselben entstehen durch direkte Vereinigung des Cyans mit ungleichen Quantitäten Schwefelwasserstoff. Der Schwefel mit einem Theil des Wasserstoffs vereinigt sich mit dem Cyan zu einem zusammengesetzten Salzbilder, der mit dem andern Theil des Wasserstoffs eine Wasserstoffsäure bildet, in welcher dieser Wasserstoff gegen electropositive Metalle, die damit Salze bilden, ausgewechselt werden kann. Bis jetzt sind 2 davon hervorgebracht worden. 1) Rubean und Rubeanwasserstoffsäure; 2) Flavean und Flaveanwasserstoffsäure.

Die erstere, die Rubeanwasserstoffsäure entsteht, wenn man gleichzeitig 1 Volum Cyangas und 2 Volum. Schwefelwasserstoffgas in absoluten Alkohol so langsam einleitet, daß die Gase absorbirt werden können, wobei sie dann auf einander einwirken. Der Alkohol färbt sich anfangs gelb und hernach roth, worauf dann bald die Rubeanwasserstoffsäure anfängt, sich in feinen,

Digitized by Google

rothen Krystallen abzusetzen. Da sich gleichzeitig auch Flaveanwasserstoffsäure bildet, so ist der Schwefelwasserstoff in Überschuß anzuwenden, das Einleiten desselben, nachdem das Einströmen des Cyangases beendiget ist, noch eine Weile fortzusetzen, damit sich die Flaveanwasserstoffsäure in Rubeanwasserstoffsäure verwandeln kann. Die Krystalle der Rubeanwasserstoffsäure reiniget man durch Auflösen in kochendem Alkohol, bei dessen Erkaltung sie sich wieder ausscheiden. Sie sind von schön oranienrother Farbe; sie können jedoch bei gehöriger Vorsicht sublimirt werden, ein Theil aber zersetzt sich, entwickelt Schwefelammonium und hinterläßt Kohle. Die Rubeanwasserstoffsäure ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in kochendem löslich. Auch in kaltem Alkohol ist sie nur wenig löslich, dagegen aber viel leichter in kochendem, sich dann beim Erkalten größtentheils wieder ausscheidend. Vitriolöl löst sie ohne Veränderung auf, Wasser scheidet sie wieder aus. Kali verbindet sich damit zu Rubeankalium, Säuren schlagen daraus Rubeanwasserstoffsäure nieder. Bleizuckerlösung schlägt aus der Lösung der Rubeanwasserstoffsäure in Alkohol gelbes Rubeanblei nieder. Das isolirt noch nicht dargestellte Rubean ist aus $C_2 H_2 N_2 S_2$ zusammengesetzt, ist also vollkommen isomerisch mit der Rhodanwasserstoffsäure, von der es sich dadurch unterscheidet, daß in der letztern der Wasserstoff gegen elektropositive Metalle ausgewechselt wird, während derselbe hier einen Bestandtheil des Salzbilders ausmacht. Die Rubeanwasserstoffsäure ist aus 1 Atom Rubean und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzt. Von den 4 Atomen Wasserstoff, welche die Rubeanwasserstoffsäure enthält, machen 2 At. einen Bestandtheil des Rubeans aus, und mit diesem sind 2 At. Wasserstoff auf eine solche Weise verbunden, daß sie durch elektropositive Metalle ausgewechselt werden, das heißt, daß sie dasselbe in eine Wasserstoffsäure verwandeln.

Die Bildung der Rubeanwasserstoffsäure erfolgt auf die Weise, daß sich 1 Aeq. Cyan mit 2 At. Schwefelwasserstoff auf die Weise vereiniget, daß der Wasserstoff aus einem von diesen Atomen und der Schwefel aus beiden mit dem Cyan zu Rubean zusammentreten, während sich der Wasserstoff des zweiten Atoms Schwefelwasserstoff damit so vereinigt, daß er durch elektropositivere Körper ausgewechselt werden kann.

2) Flavean und Flaveanwasserstoffsäure. Die Flaveanwasserstoffsäure entsteht durch Vermischung von feuchtem Cyangas mit feuchtem Schwefelwasserstoffgas über Queckſilber. Bei Anwendung gleicher Volumina der Gase condensirt sich die ganze Quantität Schwefelwasserstoffgas und ⅔ von dem Cyangas und zugleich setzt sich auf der innern Seite des Glases ein gelber krystallisirter Körper ab. Dieser Körper wird auch erhalten, wenn man die Gase in Wasser oder in Alkohol leitet, nur muß das Cyangas in Überschuß vorhanden seyn. Die Flaveanwasserstoffsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, wird aber leicht darin zerstört und verwandelt sich in eine braune, schwefelhaltige Masse, daher es vorzuziehen ist, sie durch Condensirung der Gase über Queckſilber zu bereiten.

Die Flaveanwasserstoffsäure bildet gelbe, durchsichtige Krystalle, ist in

Digitized by Google

Alkohol und Wasser leicht löslich, röthet nicht Lakmus, fällt die essigsauren Bleisalze nicht, aber das essigsaure Kupfer mit braungelber Farbe. Ihre Verbindungen haben große Neigung sich zu zersetzen, dadurch, daß sich das Metall auf Kosten des Flaveans mit Schwefel vereinigt. Wenn das Flavean, wie Gay-Lussac angibt, aus 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas entsteht, so ist es aus C4 H6 N4 S3 zusammengesetzt, wovon ⅓ des Wasserstoffs gegen elektropositive Metalle ausgewechselt wird. Die Formel der Wasserstoffsäure ist dann C4 H4 N4 S3 + 2H.

Surinamin.

Das Surinamin ist in der Rinde von Geoffroya surinamensis enthalten. Das alkoholische Extrakt der Rinde wird mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung durch Bleiessig gefällt, filtrirt und aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit erhält man durch Verdunsten das Surinamin in sehr feinen, weißen, voluminösen Nadeln. Es ist geschmacklos und geruchlos, luftbeständig, weder saure noch basische Eigenschaften zeigend. Es ist in kaltem Wasser wenig, aber ziemlich leicht in heißem Wasser löslich; Alkohol löst es nur schwierig auf. Die Lösungen werden weder durch Galläpfeltinktur, Ammoniak oder Sublimat gefällt, aber salpetrige Säure färbt sie blau. Die blaue Flüssigkeit gibt mit Chlor eine violette Farbe. Chlor, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür zerstören die blaue Farbe nach und nach. Mit Säuren bildet das Surinamin krystallisirbare, sauer reagirende, weiße, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen, die leicht in Wasser löslich sind.

In der Rinde von Geoffroya inermis soll gleichfalls ein Alkaloid enthalten seyn, welches Jamaicin genannt worden ist; es wird wie das Surinamin dargestellt. Es krystallisirt aus seiner Lösung in bräunlich gelben, aber durchsichtigen Tafeln, es besitzt einen bittern Geschmack, ist geruchlos, luftbeständig. In der Hitze sind die Krystalle leicht schmelzbar, bei starker Hitze werden sie zerstört und verbrennen bei Luftzutritt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Chlor färbt sie roth. In Wasser ist das Jamaicin leicht löslich, weniger leicht in Alkohol; die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch. Sublimat und Gallustinktur bilden gelbe Niederschläge. Mit Säuren gibt es krystallisirbare, gelbe, bitterschmeckende Salze, die sauer reagiren, aber die Säure, wenn sie flüchtig ist (eben so wenig, wie die Surinaminsalze), in der Hitze nicht fahren lassen.

Syringin.

In den Blättern und grünen Zweigen der Syringa vulgaris enthalten (Bernays Buchner's Repert. XXIV. S. 348).

Zur Darstellung des Syringins werden die Blätter und Zweige von Syringa vulgaris zweimal mit Wasser ausgekocht und ausgepreßt. Aus dem erhaltenen Decoct wird die Gerbsäure durch einen Überschuß von Bleiessig gefällt und aus der fast entfärbten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit

Digitized by Google

bis zur Syrupsdicke verdampft. Durch Vermischen des Rückstandes mit Alkohol von 90 Proc. werden daraus noch gummige Theile und Kalksalze abgeschieden, worauf die alkoholische Lösung nach vorherigem Filtriren wieder bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird. Nach 24 Stunden ist das Ganze in einen Brei von feinen, weißen, glänzenden Nadeln verwandelt; sie werden auf ein Filtrum von Leinwand gebracht, mit etwas Wasser abgewaschen und dann getrocknet (3 Pfund Rinde geben nicht mehr als 2 Drachmen Syringin.

Das Syringin hat einen eckelhaften, mehr süßlichen und kratzenden als bittern Geschmack; es ist in 8—10 Theilen Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther. Eisensalze haben keine Reaction auf die Auflösungen desselben. In der Hitze ist es schmelzbar und verbrennt dann vollständig, ohne Hinterlassung von Asche. Vitriolöl löst das Syringin mit schöner, violettblauer Farbe auf; Zusatz von Wasser färbt die blaue Flüssigkeit hellroth, amethystfarbig.

Theobromin. $N_6 C_9 H_{10} O_2$.

Das Theobromin findet sich in den Cacaofrüchten und wird aus diesen erhalten, wenn solche mit destillirtem Wasser im Wasserbade kochend behandelt, das Decoct durchgeseiht, durch Bleizuckerlösung gefällt, die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage getrennt, von dem Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff befreit und zur Trockne verdampft wird. Der Rückstand wird hierauf in heißem Wasser aufgelöst, noch heiß filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Das ausgeschiedene, röthlichweiße, krystallinische Pulver wird nochmals in heißem Alkohol umkrystallisirt, wo es dann vollkommen rein erscheint. Das Theobromin ist ein weißes, krystallinisches, vollkommen luftbeständiges Pulver, von bitterlichem, aber nur langsam sich entwickelndem Geschmack, ähnlich dem des Kaffeins. Das Theobromin ist in heißem Wasser wenig löslich, beim Erkalten der heißen Lösung wird dieselbe opalisirend. Auch von Äther und Alkohol wird es, besonders in der Kälte, nur in geringer Menge aufgelöst. Bis auf 100° erhitzt, verliert es nur 0,81 Proc. Wasser und verändert sich dann bis 250° nicht, wo es sich bräunt. Bei einer noch höheren Temperatur verflüchtigt es sich, ein krystallinisches Sublimat gebend und etwas weniges Kohle zurücklassend. Säuren und Alkalien verbinden sich nicht mit dem Theobromin. Gerbsäure bildet jedoch eine Verbindung damit, die sich in einem Säureüberschuß, in Alkohol und selbst in heißem Wasser auflöst. Sublimat erzeugt in einer Theobrominlösung einen weißen, krystallinischen, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Theobromin ist die stickstoffreichste aller bisher untersuchten organischen Substanzen, selbst reicher als das Kaffein, daher auch jedenfalls die nährendste, womit die bekannten Eigenschaften des Cacao übereinstimmen.

Tincturae.

Tinctura cantharidum acetica. Eine aus gleichen Theilen Canthariden, concentrirten Essig und Alkohol durch mehrtägiges Digeriren bereitete Tinktur ist ein schnell und sicher wirkendes Rubefaciens und Vesicans, die mit dem günstigsten Erfolg angewendet wird.

Digitized by Google

Tinctura Opii calcuttensis ist ein in Calcutta gebräuchliches Präparat, welches zur Herabstimmung exaltirter Sensibilität sehr wirksam sein soll. Diese Tinktur wird erhalten, wenn man den Opiumrückstand von der Tinctura Opii crocata mit Weinsäure (1½ Drachmen auf 24 Unzen) und ½ seines Gewichtes Wasser 14 Tage lang digerirt und dann filtrirt. Die Tinktur ist klar, braungelb, schmeckt und reagirt säuerlich, riecht stark nach Safran, schimmelt leicht, ohne dadurch an Wirksamkeit zu verlieren. Das Wirksame darin ist wahrscheinlich Narcotin.

Tinctura rhei aquosa. Eine Rhabarbaratinktur, die dem Verderben nicht so leicht ausgesetzt ist, erhält man nach **Richter** (pharmac. Centralbl. 1840 S. 781), wenn man die zehnfache Portion, sowie sie die Pharm. boruss. vorschreibt, nimmt, diese auf einem Dampfapparat unter immerwährendem Umrühren, ohne Aqua cinnamom. vinos. zuzusetzen, bis zu 12½ Unze abdampft. Man erhält ein Extract von gewöhnlicher Dicke, welches man lange, ohne daß es schimmelt, aufbewahren kann. Von dieser eingedickten Tinktur nimmt man jedesmal 10 Drachmen, löst sie in 8 Unzen und 6 Drachmen warmem destillirtem Wasser auf und setzt nach dem Erkalten 2 Unzen Aq. cinnam. vinos. zu. **Rostel** (Archiv. d. Pharm. XXX. S. 94) schlägt vor, die Rhabarbaratinktur sogleich nach der Bereitung in kleine Gläser zu füllen und diese so lange über der Alkoholflamme zu erhitzen, bis die Flüssigkeit in den Gläsern zu kochen anfängt und Bläschen in dem Glashals aufsteigen; die Gläser werden nun von der Flamme entfernt, mit einem gut passenden Korkstöpsel verschlossen und der Kork mit Gummischleim bestrichen. Die Tinktur wird noch weit haltbarer, wenn man sie, statt zu koliren, durch Papier filtrirt.

Tinctura sem. colchici. Da die Samen von Colchicum autumnale sich nicht gut zerstoßen lassen, so befolgt **Krug** (Archiv. d. Pharm. XXVII. S. 104) folgendes Verfahren: man wiegt den nöthigen Samen ab, schüttet ihn in einen irdenen Topf und übergießt ihn mit Alkohol, bindet den Topf luftdicht mit Blase zu und setzt ihn 4—5 Tage gelinder Digestionswärme aus. Nach dieser Zeit kann der Same ohne Mühe zerquetscht werden. Man tarirt nun den zu Ansetzung der Tinktur bestimmten Kolben ab und füllt den zerquetschten Samen ein. Was dieser mehr wiegt, als der trockne Same, das muß man von dem nun hinzuzufügenden Alkohol abziehen.

Ultramarin.

Der Ultramarin, eine der feinsten dauerhaften blauen Malerfarben, wird aus dem Lasurstein bereitet. Man erhält diese Farbe, indem man reinen, von allen fremdartigen Theilen, Schwefelkies u. s. w., möglichst befreiten Lasurstein schwach glüht und in Alkohol ablöscht, ihn dann fein pulvert, durch Schlemmen die leichteren, helleren Theile entfernt, die schweren auf eine Porphyrplatte mit Alkohol höchst fein präparirt, mit einer Masse, die aus Terpentin, Harz und Mastix, der $\frac{1}{15}$ des Ganzen Weihrauch und ebenso viel Leinöl zugesetzt ist, besteht, unter Wasser so lange knetet, als dieses sich

Digitized by Google

noch blau färbt. Der so erhaltene Ultramarin wird dann noch nach einigen Vorschriften mit Kalilauge digerirt und ausgesüßt. Reiner Ultramarin stellt ein höchst zartes Pulver dar, von feueriger, azurblauer Farbe, ist geschmacklos und ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einfluß des Lichts nie, auch in gelinder Hitze wird die Farbe nicht zerstört, aber starke Glühhitze, sowie starke Säuren zerstören sie.

Elsner (Journ. f. prakt. Chem. XXIV. S. 385) hat einige Versuche über den blaufärbenden Körper des Lapis lazuli angestellt. Diese Versuche zeigten, daß der blaue Farbstoff ein Silicat von Thonerde und Natrum ist, welches auch durch Kalkerde ersetzt werden kann, chemisch verbunden mit einem Doppelsulphuretum von Natrium und Eisen, worin der Eisengehalt sehr gering, aber wesentlich zur Hervorbringung der Farbe ist. Der färbende Stoff in den künstlich dargestellten Ultramarinen ist theils schön blau, theils schön grün. Der letztere geht bei fortgesetztem Glühen in einem offenen Gefäß in den ersteren über, was sich so erklären läßt, daß die blaue Farbe eine höhere Schwefelungsstufe von Natrium erfordere, welche entsteht, wenn sich eine Portion Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, die aus der Schwefelverbindung Natrum wegnimmt, wobei diese verhältnißmäßig reicher an Schwefel wird; deshalb enthält auch sowohl der natürliche, als der künstliche Ultramarin stets Schwefelsäure.

Tirnmon (Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S. 314) gibt zur künstlichen Darstellung des Ultramarins folgende Vorschrift: Man schmilzt 10·5 Theile krystallisirten, kohlensauren Natrums in seinem Krystallwasser und rührt 5 Thle. feingeriebenen Auripigments hinein. Wenn dieses größtentheils aufgelöst ist, wird Alaunerde zugesetzt, die aus Alaun durch kohlensaures Natrum gefällt und einmal gewaschen worden ist, und von der die feuchte Masse 7 Thle. trockene Erde enthält; darauf rührt man 100 Thle. reinen, weißen und gebeutelten Thon ein, der vorher mit 221 Thln. Schwefelblumen genau gemengt worden ist. Das Gemenge wird in einen bedeckten Tiegel geschüttet, den man anfangs gelinde erhitzt, um Wasser auszutreiben, und darauf bis zum Rothglühen, aber nicht so stark, daß die Masse in Fluß kommt. Sie backt dann nur zusammen. Nach dem Erkalten wird das Produkt wieder erhitzt (wie stark, ist nicht angegeben worden), um allen austreibbaren Schwefel zu verflüchtigen. Dann wird sie zu einem feinen Pulver gerieben, mit Wasser angerührt und das aufgeschlemmte Pulver auf ein Filtrum genommen. Ist die Operation richtig geschehen, so läßt sich Alles aufschlemmen, Im entgegengesetzten Fall bleiben farblose oder braune, härtere Theile zurück, die nicht mitgenommen werden. Man läßt die Flüssigkeit abtropfen, ohne die Masse zu waschen. Das Pulver hat eine schön grüne, sich in's Blaue ziehende Farbe. Man trocknet es nun in einer Schale, worin es nachher unter Bedeckung und öfterem Umrühren ein paar Stunden lang bis fast zum Glühen oder selbst bis zum dunklen Glühen erhitzt wird, wodurch es eine blaue Farbe bekommt.

Digitized by Google

Unguenta.

Das Unguentum Hydrargyri cinereum (2. B. S. 680) wird am zweckmäßigsten nach der am angeführten Ort gegebenen Vorschrift durch's Zusammenreiben des Quecksilbers und etwas alter Salbe dargestellt. Es ist hierzu schon die Hälfte des Gewichts des Quecksilbers an alter Salbe hinreichend. Die schnelle Tödtung des Quecksilbers scheint auch dadurch nach Fleischmanns Meinung (s. Repert. B. XXIV. S. 129) zu erfolgen, daß das specifisch schwerere Quecksilber, welches wenigstens zum Theil blos fein zertheilt in der Salbe vorhanden ist, sich leichter durch das schwerere Quecksilber als durch das viel leichtere Sevum oder Axungia zertheilen läßt.

Ureum. 2. B. S. 684 u. 1005.

Zur Darstellung des Harnstoffs zum arzneilichen Gebrauch hat Liebig eine einfache und leicht ausführbare Bereitungsvorschrift bekannt gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. XXXVIII. S. 108): 28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Thln. Braunstein auf's Feinste gepulvert, innigst zusammengemengt und das Gemenge auf einem ebenen Eisenblech (nicht in einem Tiegel) von unten auf über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wo es sich von selbst entzündet und nach und nach verglimmt. Durch häufiges Umrühren wird das Zusammenbacken verhindert und der Luftzutritt befördert. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lauge mit 20¼ Thl. trocknem schwefelsaurem Ammoniak vermischt. Es entsteht bei gehöriger Concentration sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali, welches von der Flüssigkeit getrennt wird. (Es ist zweckmäßig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Blutlaugensalz erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser derselben das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Auflösung zu mischen.) Die Flüssigkeit wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Ort, mit der Vorsicht, daß dieselbe nicht zum Sieden kommt, abgedampft, wo sich fortdauernd Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von denen man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgießt. Die letztere wird nun ganz zur Trockne gebracht und mit kochendem Alkohol von 80—90 Proc. behandelt, welcher den Harnstoff löst, der beim Erkalten und Verdunsten des Alkohols auskrystallisirt, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von 1 Pfund Blutlaugensalz nahe an 4 Unzen vollkommen farblosen und schön krystallisirten Harnstoff. Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leicht lösliches cyansaures Kali, was sich im kalten Wasser ohne Zersetzung auflöst; das Erwärmen mit Wasser muß vermieden werden, indem es in diesem Fall bekanntlich in Ammoniak und doppeltkohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, was sich bei gelindem Erwärmen in Harnstoff verwandelt.

Digitized by Google

Der Sauerstoffgehalt des Braunstein ist zwar bei Weitem nicht hinreichend, um alles Cyan des Blutlaugensalzes in Cyansäure zu verwandeln; da aber eine Vermehrung desselben den Nachtheil mit sich bringt, daß sich ein Theil des gebildeten cyansauren Kali in kohlensaures Kali verwandelt, so ist es besser, den noch fehlenden Sauerstoff aus der Luft zutreten zu lassen. Zuweilen ist die Auflösung, welche das schwefelsaure Kali und den Harnstoff enthält, gelb gefärbt, herrührend von Eisencyanid-Ammonium oder Kalium, das, sich im Alkohol lösend, die Krystalle des Harnstoffs gelb färbt. Man kann es leicht durch Zusatz von Eisenvitriollauflösung abscheiden. Von dem niederfallenden Berlinerblau wird dann die Flüssigkeit abfiltrirt und daraus das überschüssig zugesetzte Eisensalz durch kohlensaures Ammoniak zerlegt; die jetzt klar und farblos erscheinende Flüssigkeit wird hierauf abgedampft, und, wie oben angegeben, behandelt.

Daß der Harnstoff nicht, wie im 2. B. S. 696 angegeben worden, schon fertig gebildet im Urin enthalten sey, ist den Versuchen von Lecanu zufolge unrichtig, indem sich der Harnstoff durch Alkohol, ohne Mitwirkung von Säuren und Alkalien, aus dem Urin darstellen läßt. Auch ist nach demselben die Angabe von Cap und Henry, daß in dem Urin milchsaurer Harnstoff enthalten sey, ebenfalls ungegründet.

Wird salpetersaurer Harnstoff bis auf 140° erhitzt, so zerfällt derselbe in Kohlensäure und Stickoxydul im Verhältniß wie 2 : 1; der Rückstand besteht aus Harnstoff und salpetersaurem Ammoniak. Bei weiterer Erhitzung zerfällt das salpetersaure Ammoniak in Wasser und Stickoxydul, und der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak. Bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs soll sich nach Pelouze eine neue Säure bilden, die in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt, Lakmus röthet und in Wasser schwer löslich ist. Nach den Versuchen von Lehmann gibt sich noch 3,71 % Harnstoff in der wässerigen Lösung durch Zusatz des doppelten Volumen Salpetersäure zu erkennen. Mit der Milchsäure verbindet sich der Harnstoff nicht. Wird zu einer Auflösung von Harnstoff ein Überschuß von Milchsäure gesetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in luftleerem Raume verdunstet, so bilden sich Krystalle von reinem Harnstoff.

Trockener Harnstoff absorbirt trockenes salzsaures Gas, kommt dabei zum Schmelzen und erstarrt dann unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer blättrig- und strahlig-krystallinischen, weißen, harten Masse, die aber an der Luft zu einer salzsauren Flüssigkeit zerfließt, aus welcher Salzsäure abdunstet; Wasser zersetzt die Verbindung augenblicklich in reine Säure und Harnstoff. In siedendem wasserfreiem Alkohol scheint der Harnstoff ohne Zersetzung löslich zu seyn. Wird zerriebener Harnstoff mit Salzen vermischt, welche Krystallwasser enthalten, so scheidet er sogleich das Krystallwasser aus und die Masse wird sogleich weich oder ganz flüssig, je nach dem Gehalt an Krystallwasser. Der Harnstoff verbindet sich jedoch nicht mit dem Wasser und zieht an der Luft nicht merklich Feuchtigkeit an.

Harnsäure. Urinsäure. 2. B. S. 694 u. 1006. Wenn man

Digitized by Google

sich zur Darstellung von Harnsäure des von Böttger (s. 2. B. S. 695) angegebenen Verfahrens bedient, Taubenercremente durch Borarlösung auszuziehen und aus der erhaltenen Lösung die Harnsäure niederzuschlagen, so erhält man dieselbe nach Fritzsche aus der eine Menge organischer Stoffe enthaltenden Flüssigkeit in viel größeren Krystallen, als aus einer davon freien Lösung. Die Ausscheidung des größten Theils der Harnsäure aus dieser Flüssigkeit erfolgt sehr rasch und nur ein kleiner Theil davon bleibt noch gelöst, dieser aber setzt sich beim ruhigen Stehen der vom Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit in dendritenförmig zusammengewachsenen Krystallen von hellbrauner Farbe bis von der Länge einiger Linien ab. Sie sind ein Hydrat der Harnsäure und haben die Formel $C_{10} N_8 O_6 H_8$. Alle aus verdünnten, kalten Auflösungen durch Säuren gefällte Harnsäure enthält Hydratwasser; je kleiner aber die Krystalle sind, desto leichter geben sie, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, einen Theil ihres Wassers ab.

Wird Harnsäure in Wasser vertheilt und zu derselben übermangansaures Kali gesetzt, so wird eine große Menge Harnstoff erhalten. Aus dieser Zersetzung folgert Gregory, daß der Harnstoff schon in der Harnsäure präexistire, weil der Harnstoff der oxydirenden Wirkung der Übermangansäure widersteht. Auch wird bei Einwirkung einer heißen Lösung von übermangansaurem Kali auf Harnsäure eine neue Säure gebildet, die in Verbindung mit Kali daraus krystallisirt.

Die Harnsäure ist in einer mäßig verdünnten und erwärmten Auflösung von Glycerin ziemlich löslich; beim Erkalten schlägt sie sich aber wieder größtentheils nieder. Mannazucker löst ebenfalls einen Theil Harnsäure auf, jedoch nicht in so großer Menge.

Wird in eine kochende Harnsäurelösung Chlor geleitet, so bildet sich vierfach kleesaures Ammoniak, welches später ebenfalls zersetzt wird. Bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd (wahrscheinlich auch durch andere Oxydationsmittel) bildet sich eine neue Säure, Allantursäure. Auch bildet sich gleichzeitig mit dieser Säure eine größere oder kleinere Menge Harnstoff.

Werden harnsaure Alkalien bei Zutritt der Luft geglüht, so bleibt reines kohlensaures Kali zurück; wird aber das Glühen bei abgehaltener Luft vorgenommen, so bildet sich Cyankalium, cyansaures und kohlensaures Kali (Lipowitz Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. S. 356). 1 Thl. kohlensaures Kali oder Natrum in 90 Thln. Wasser gelöst, löst 2 Thle. Harnsäure auf, wenn das Ganze bis zum Sieden erhitzt wird. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und nach dem Erkalten scheidet sich reines, harnsaures Alkali in weißen warzenförmigen Krystallen aus, welche viel Wasser enthalten. Das Lithion ist vorzüglich ein gutes Lösungsmittel der Harnsäure. So nimmt z. B. ein Theil kohlensaures Lithion, in 90 Thln. Wasser gelöst, beim Sieden 4 Thle. Harnsäure auf. Selbst aus Lithionsilikaten, als Lepidolith, Spodumen, zieht Harnsäure deutliche Spuren von Lithion aus. Die getrockneten harnsauren Alkalien sind in Wasser sehr schwer löslich. 1 Theil

Digitized by Google

Borax in 90 Thln. Wasser gelöst, löst bei mäßiger Temperatur 1 Thl. Harnsäure auf. Eine heiße Lösung von phosphorsaurem Natrum löst eine nicht unbedeutende Menge Harnsäure auf. Eine saure Lösung des phosphorsauren Natrums löst bei weitem weniger Harnsäure auf.

Die Umwandlung der Harnsäure in Hippursäure hat Herr de Bouis bei 2 Kranken, welche an Sand und Gries litten und mit Benzoesäure behandelt wurden, beobachtet. Derselbe glaubt, daß die Harnsäure in der Harnblase von der Benzoesäure in Hippursäure, mithin aufgelöst worden sey. Dr. Ure zeigte, daß, wenn man in den menschlichen Magen eine gewisse Menge Benzoesäure in freiem Zustande oder als auflösliches Salz bringt, in dem Augenblick ihres Durchgangs durch die Nieren eine merkwürdige Erscheinung vorgeht. Der etwa 2 Stunden nach dem Einnehmen der Säure gelassene Urin liefert, auf Zusatz von $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Salzsäure, nadelförmige Krystalle von schöner rother Farbe, ganz so, wie es bei der Hippursäure der Fall ist. Die Harnsäure war aus dem Urin ganz verschwunden und konnte weder im freien Zustande, noch als Salz darin entdeckt werden.

Die aus der Harnsäure hervorgehenden neuen Produkte sind bereits im 2. B. S. 696 und 1006 beschrieben worden. Wird Allantoin mit Wasser in einer geschlossenen Röhre einige Augenblicke einer Temperatur von 110 bis 140° ausgesetzt, so zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure und Allanturs äure. Dabei entsteht ohnfehlbar zuerst Harnstoff und Allanturs äure. Wird Allantoin mit Salpetersäure gelinde erhitzt, so löst es sich auf unter Bildung von salpetersaurem Harnstoff und Allanturs äure. Die Allanturs äure, welche bei der Einwirkung des Bleisuperoxyd, verdünnter Salpetersäure, Salzsäure ꝛc. auf Harnsäure und Allantoin gebildet wird, enthält die Bestandtheile der Harnsäure und Wasser. Die Allanturs äure wird erhalten, wenn man Allantoin in warmer Salpetersäure auflöst, die vom salpetersauren Harnstoff getrennte Flüssigkeit abdampft, bei 100° trocknet, den Rückstand in etwas gewässertem Ammoniak auflöst und die Lösung mit Alkohol vermischt. Der entstehende klebrige Niederschlag ist Allanturs äure, die man wieder in Wasser löst und mit Alkohol präcipitirt. Die Allanturs äure besitzt eine weiße Farbe, ist schwach sauer, zerfließlich, aber fast unlöslich in Alkohol. Bei der Destillation liefert sie Blausäure und hinterläßt eine voluminöse Kohle.

Urin (Harn). 2. B. S. 686. Lecanu hat sich mit dem gesunden, menschlichen Harn beschäftigt und seine Versuche haben folgende Resultate ergeben: 1) Der Harnstoff wird von einem und demselben Individuum in gleichen Zeiten in gleicher Menge secernirt. 2) Ebenso wird die Harnsäure während derselben Zeit von demselben Individuum in gleicher Menge ausgeschieden. 3) Der Harnstoff und die Harnsäure werden während gleicher Zeiten von verschiedenen Individuen in wechselnder Quantität secernirt. 4) Die verschiedenen Quantitäten von Harnstoff, welche von verschiedenen Individuen während gleicher Zeiten secernirt werden, stehen im

Digitized by Google

Verhältniß zum Geschlecht und Alter derselben; sie sind stärker bei Männern als bei Weibern, und stärker bei diesen letzteren, als bei Greisen und Kindern. 5) Die Gesammtmasse der fixen, durch Wärme unzersetzbaren Materien des Harns, nämlich: die phosphorsauren Erdsalze, das Kochsalz, die Chlorüre und schwefelsaure Alkalien werden von verschiedenen Individuen in variabeln Quantitäten secernirt (ohne daß dies in irgend einer Beziehung zum Alter oder Geschlecht zu stehen scheint), und zwar in nicht weniger wechselnden Quantitäten von einem und demselben Individuum während gleicher Zeiten. Die nämlichen Versuche lehrten außerdem die Gränzen kennen, in welchen die Verhältnisse in Harnstoff, Harnsäure und Salzen variirt hatten, welche von am Alter und Geschlecht verschiedenen Individuen während mehrmals 24 Stunden ausgeschieden worden waren; ferner ergab sich als allgemein erscheinendes Resultat, daß das Verhältniß an Kochsalz in dem Harn von Männern beträchtlich größer ist als in dem von Frauen.

Normaler Menschenurin verändert sich bekanntlich selbst bei + 32 nur langsam; er trübt sich nach einigen Stunden, einen leichten Absatz bildend, hellt sich aber wieder auf und fängt erst am neunten oder zehnten Tag an mit Säuren aufzubrausen. Den vierzehnten Tag gibt er im Mittel sein 9faches Volumen Kohlensäure. Setzt man dem Urin nur 1 Proc. Hefe zu, so gibt er schon am sechsten Tag sein 7faches, am siebenten Tag sein mehr als 12faches Volum Kohlensäure; bei 4 Proc. Hefenzusatz steigt die Kohlensäuremenge noch schneller; Zusatz von Leim (2,5 Proc.) bewirkt, daß sich schon den zweiten Tag fast das 7fache Volumen Gas entwickelt. Zusatz von so viel kohlensaurem Ammoniak, daß dessen Kohlensäure 2 Volumen betrug, bewirkte, daß sich bereits am vierten Tag 8,3 Vol., am fünften 14,6 Vol. Gas entwickelte. Einen ähnlichen beschleunigenden Effect bewirkt ein Zusatz von gefaultem Urin. Das kräftigste Beförderungsmittel der Zersetzung des Urins ist aber der weiße Absatz, welcher sich in den Gefäßen bildet. 2 Gran desselben im getrockneten Zustand brachten in 100 Theilen frischem Urin schon nach 7 Stunden Entwicklung von 3,5 Vol. Kohlensäure hervor und in 24 Stunden war die Gährung beendigt (Jacquemart pharmac. Centralbl. 1843 S. 454).

Zincum. 2. B. S. 709.

Das Zink kann nach seiner Darstellungsweise und der Beschaffenheit der Erze Schwefel und Arsen, Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn und in Folge einer gegenseitigen Einwirkung der Holzkohle, des Metalls und der Gangart wohl auch Spuren von Kalium und Natrium und etwas Kohle enthalten. Zuweilen kommt jedoch das Zink käuflich sehr rein vor. Das beste Mittel, sich chemischreines Zink zu verschaffen, bleibt immer die Destillation des Metalls in einem Wasserstoffstrom; dabei bleiben Eisen und Kohle sicher zurück, Blei ist etwas flüchtig in dem Gasstrom, doch schaden sehr kleine Bleimengen für die Anwendung nichts (pharmac. Centralbl. 1843 S. 435). Nach Will (Annal. d. Chem. u. Pharm. 45 S. 109) enthält das käufliche Zink auch Stickstoff. Es spricht hiefür der Umstand, daß der

Digitized by Google

flockige, schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalls in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natrumhydrat zusammen erhitzt wird.

Zinkoxyd. 2. B. S. 508. Artus (Journ. f. prakt. Chem. XXV. S. 508) gibt zur Darstellung des Zinkoxyds folgende Vorschrift: Das Zinksalz wird durch Digestion mit Zink von solchen Metallen befreit, die dadurch ausgeschieden werden können. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, eingetrocknet, in Pulverform genau mit 2 Proc. Salpeter gemengt und damit unter Umrühren in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzt. Darauf wird die Masse aufgelöst, die Lösung gekocht, filtrirt und unter fortgesetztem Kochen mit kohlensaurem Natrum gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht. Berzelius (Jahresb. XXIII. S. 132) bemerkt dabei, daß man auf diese Weise ein durch basisches schwefelsaures Zinkoxyd verunreinigtes Präparat erhalten könne, wenn man nicht den Niederschlag mit im Überschuß zugesetztem kohlensaurem Natrum kocht. Aber dann enthält der Niederschlag ein wenig kohlensaures Natrum, welches sich aber nach dem Ausglühen des Oxyds leicht auswaschen läßt.

Das Zinkoxyd verbindet sich mit den Alkalien zu zinksauren Salzen. Diese Verbindungen sind meist deliquescirend; Alkohol scheidet jedoch aus der Lösung des Zinkoxyds in Kali lange, wasserfreie, durch Wasser zersetzbare Nadeln eines zweifach-zinksauren Kalis ab.

Zinkoxyd und Arsensäure. Befinden sich beide in einer Mineralsäure aufgelöst, so fällt nach Wöhler Schwefelwasserstoff, ungeachtet eines bedeutenden Überschusses von Säure, alles Zink mit aus; der Niederschlag ist $Zn\,S + As_2\,S_5$. Wird aber zuvor die Arsensäure durch schweflige Säure in arsenige Säure verwandelt, so bleibt das Zink vollständig aufgelöst, wenn Schwefelwasserstoff hingeleitet wird.

Kohlensaures Zinkoxyd und Eisenoxyd. Zusatz zu 2. B. S. 1010. Frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxydhydrat schlägt das Eisenoxyd vorzüglich in der Wärme rasch aus der Zinksalzauflösung nieder; anfangs, so lange die Flüssigkeit sauer ist, löst sich das gefällte Eisenoxyd wieder auf, je mehr sich aber der neutrale Zustand derselben herstellt, wird sie auch röther gefärbt und zuletzt alles Eisenoxyd ausgeschieden.

Doppelcyanüre des Zinks mit Alkalien und Erden. Samselius hat gefunden, daß diese Verbindungen auf dem im 2. B. S. 727 angegebenen Weg durch Auflösen von Cyanzink in den alkalischen Cyanüren, auch durch Vermischen der alkalischen Cyanüre mit kohlensaurem oder einem andern Zinkoxydsalz, so lange sich das Cyanzink wieder auflöst, dargestellt werden können.

Zinkoxydsalze und Cyankalium. Kommen beide Salze mit einander in Berührung, so entsteht ein weißer, gelatinöser Niederschlag von Cyanzink, der sich in Cyankalium mit großer Leichtigkeit zu Cyanzink-Cyankalium löst, durch Säuren wieder hergestellt, von einem Überschuß der-

Digitized by Google

ſelben aber, Eſſigſäure nicht ausgenommen, wieder gelöſt wird. Auch kohlenſaures Zinkoxyd löſt ſich leicht in Cyankalium. Friſch gefälltes Schwefelzink mit Cyankaliumſolution erwärmt, liefert eine waſſerhelle Löſung, in welcher neben Schwefelkalium die eben bezeichnete Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyankalium enthalten iſt. Eſſigſäure fällt aus der Löſung unter Entwicklung von Blauſäure und Schwefelwaſſerſtoff einen Theil des Zinks als Schwefelzink (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. S. 134).

Zink und andere Metalle. Zuſatz zu 2. B. S. 729. Um Eiſen mit Zink zu überziehen, taucht man die blank gemachten Gegenſtände in ein Zinkbad, welches in Keſſeln von ſtarkem Eiſenblech enthalten iſt und wirft in kurzen Zwiſchenräumen Salmiakpulver darauf. Dabei bildet ſich in dem Bad eine Legirung von Eiſen und Zink von teigartiger Beſchaffenheit, die, zu Boden ſinkend, das überſtehende Zink faſt rein zurückläßt. In dem verzinkten Eiſen iſt das Eiſen auf dieſelbe Weiſe mit Zink überzogen, wie im Weißblech mit Zinn. Das Eiſen wird durch das Zink gegen die orydirende Wirkung der Luft und Feuchtigkeit geſchützt, und zwar nicht nur an den damit überzogenen Stellen, ſondern auch auf den nackt gebliebenen, ſobald dieſe keine zu große Ausdehnung haben. Dieſe koſtbare Eigenſchaft macht das verzinkte Eiſen zu einer Menge von Anwendungen weit geſchickter als das verzinnte; denn wie bekannt, wird das Eiſen durch die Berührung mit Zinn orydirbarer als es für ſich iſt, ſo daß, wenn die Verzinnung nicht mit größter Sorgfalt ausgeführt iſt, die nackten Stellen ſehr bald zerfreſſen werden. Das Zink, welches das Eiſen bekleidet, orydirt ſich zwar auch nach einiger Zeit, allein ſehr langſam, und wenn die Orydation eine gewiſſe Tiefe erreicht hat, hört ſie ganz auf. Die Orydſchicht dient aber, da ſie ſehr feſt am Eiſen haftet und eine große Härte beſitzt, zur Erhaltung des Eiſens.

Sorel iſt es gelungen, mittelſt einer nach dem Daniell'ſchen Prinzip conſtruirten Kette, eine mehr oder weniger dicke Schicht Zink auf dem Eiſen zu befeſtigen. Das ſo in der Kette überzinkte Eiſen ſoll vollkommen gegen Orydation geſchützt ſeyn und das Zink beſſer haften, als wenn das Eiſen auf trockenem Wege damit wäre überzogen worden.

Derſelbe hat ferner eine Legirung zuſammengeſetzt, die er unorydirbares Gußeiſen oder weißes Meſſing nennt. Man bereitet ſie, indem man, unter gehörigen Vorſichtsmaßregeln, Zink mit Kupfer und Gußeiſen ſchmilzt. Sie enthält 0,1 Kupfer und 0,1 Eiſen, hat das Anſehen und den Bruch des gewöhnlichen Zinks, iſt ebenſo hart als Kupfer und Eiſen, zäher als Gußeiſen, läßt ſich abdrehen, feilen, anbohren, ſo gut wie dieſe Metalle, haftet nicht in den Metallformen, in denen man ſie ſchmilzt, hält ſich an feuchten Orten ohne zu roſten und im Mindeſten von ihrem Metallglanz zu verlieren (Annal. d. Chem. u. Pharm. 40. S. 186).

Digitized by Google

Digitized by Google

Zusätze und Nachträge zu allen 3 Bänden.

Diese enthalten die neuesten Entdeckungen im Gebiete der praktischen Pharmacie, desgleichen eine kurze Beschreibung derjenigen Stoffe, die mit dieser in naher Beziehung stehen und noch nicht in diesem Werke aufgenommen worden sind.

Acetum. Essig. Pettenkofer hat die von Artus zur Entdeckung scharfer Pflanzenstoffe angegebene Methode (s. S. 4 d. B.) nicht bestätigt gefunden. Die von Artus angegebenen Reagentien geben keine zuverlässig charakteristischen Erscheinungen und sind ganz unzuverlässig, wenn der Essig mit 2 oder 3 der dort genannten oder mit andern vegetabilischen Substanzen versetzt ist. Besser verfährt man nach Pettenkofer (B. Rep. XXXIII. S. 87) auf die Weise, daß man 2—3 Unzen des Essigs fast zur Trockne abdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol vermischt, die Säure mit etwas kohlensaurem Kali sättigt und filtrirt. Etwa vorhandene scharfe Pflanzenstoffe sind nun in der alkoholischen Tinktur, die man zur Extractdicke abdampft. Schon der Geschmack des Extracts wird zeigen, ob etwas Scharfes da ist. Die wässerige, mit etwas Essigsäure versetzte Lösung dieses Extracts wird bei Anwesenheit von spanischem Pfeffer in reichlichen, in concentrirter Essigsäure nur schwierig löslichen Flocken durch Galläpfelinfusion gefällt (alkoholische Gerbstoff-Solution oder Galläpfeltinktur darf man nicht nehmen, weil die durch den Auszug des spanischen Pfeffers und Seidelbastes mit der Gerbsäure hervorzubringenden Niederschläge in Alkohol löslich sind); bei Seidelbast ist der Niederschlag nur pulvrig, geringer und in Essigsäure leicht löslich. Chlorwasser gibt mit der Extractlösung eine permanente, opalisirende, durch Salmiaklösung verschwindende Trübung, wenn spanischer Pfeffer da ist; die Trübung mit Seidelbast dagegen klärt sich bald unter Absatz einiger Flocken und wird von Salmiak nicht afficirt. Bertramswurzel gibt keine bestimmten Reactionen. Ist indessen weder spanischer Pfeffer noch Seidelbast vorhanden und das Extract dennoch scharf, so ist wahrscheinlich Bertramswurzel angewendet worden.

Über die sogenannte Essigmutter (S. 4), eine Schimmelpflanze, die zur Gattung Mycoderma Pers. oder Hygrocrocis Ag. gehört, sind in neuester Zeit von Mulder (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI. S. 207) Versuche angestellt worden, welche besonders über die Entstehung derselben vielen Aufschluß gewähren. Mulder nimmt an, daß dieselbe mit Beihülfe einer eiweißartigen Substanz (Protein) nicht nur im Essig, sondern auch aus Essig

Digitized by Google

entstehe; in der That verschwindet in dem Maße, als die Haut zunimmt, die Essigsäure, so daß zuletzt beinahe nur Wasser zurückbleibt. Wasser und Alkohol nehmen selbst beim Kochen nichts aus der Essigsäure auf; beim Verbrennen gibt sie nicht die geringste Spur Asche und liefert demnach ein Beispiel von einer Pflanze, die keine unorganischen Bestandtheile enthält. Sowohl starke, kochende Essigsäure wie verdünnte Ätzlauge lösen daraus Protein auf, während Cellulos oder Zellenstoff zurückbleibt, weshalb die Essigmutter aus Cellulos und Protein bestehend betrachtet werden kann. Mulder fand die Essigmutter aus 3 verschiedenen Essigsorten von gleicher Zusammensetzung. Dieser Zusammensetzung entspricht eine Formel, in welcher 1 Aeq. Protein und 4 Aeq. Cellulos nach Mulder's Annahme enthalten sind, welcher dem Zellenstoff die Formel C48 H42 O21, und dem Protein die Formel C80 H62 N10 O12 gibt. 1 Aeq. Protein und 4 Aeq. Cellulos bilden daher 1 Aeq. Mycoderma = C272 H230 N10 O96. Das Protein ist als eiweißartige Substanz schon im Essig und jenen Flüssigkeiten, welche der sauren Gährung fähig sind, enthalten; der Zellenstoff dieser Schimmelpflanze muß aber, wie das allmählige Verschwinden der Essigsäure beweist, aus letzterer (C8 H6 O2 Mulder's Formel für Essigsäure) entstehen. 24 Aeq. Essigsäure, 12 Aeq. Wasser bilden 4 Aeq. Zellenstoff. Von 24 Aeq. des Essigsäurehydrats scheiden sich demnach 12 Aeq. Wasser ab, indem erstere 4 Aeq. Zellenstoff bilden, welche Zellenform annehmen und dabei 1 Aeq. Protein, als unwesentlich zur Zellenform, jedoch aber als unentbehrlich zur Bildung der Pflanze aufnehmen.

Acidum aceticum. Essigsäure. Anton (B. Rep. 31. S. 240) gibt folgende verbesserte Vorschrift zur Darstellung der concentrirten Essigsäure (Acetum concentratum). 12 Unzen Bleizucker werden in fein gepulvertem Zustande mit 12 Loth Wasser übergossen, dem vorher 3½ Loth Vitriolöl zugemischt worden sind, das Ganze eine halbe Stunde lang in gelinder Wärme unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann alles auf ein reines Leinenfilter gegeben und zuletzt, wenn nichts mehr freiwillig abfließt, zwischen 2 mit einem Bleiblech beschlagenen Preßbrettchen ausgepreßt. Man erhält 16 Loth Essigsäure von 1,035 spec. Gewicht, welche mit etwas Schwefelsäure verunreinigt ist, die man mit etwas Bleizuckerlösung entfernt, nach dem Klärenlassen vom neuentstandenen Bleivitriol trennt und der Destillation bis fast zur Trockne unterwirft. Man erhält bei diesem Verfahren ein reines Produkt in der größtmöglichsten Menge, auch läßt sich die Retorte immer wieder benutzen, da der unbedeutende flüssige Rückstand sich leicht entfernen läßt, während bei der gewöhnlichen Methode so feste Massen zurückbleiben, daß die Retorte, wenn sie nicht bei der Destillation selbst schon entzwei geht, dieses fast unvermeidlich der Fall ist, wenn man sie zu reinigen versucht. Bildung von Essigsäure findet statt, wenn ein aus gleichen Theilen gebrannten Kalk und Kalihydrat bestehendes Gemenge mit absolutem Alkohol übergossen wird; es tritt Wärmeentwicklung ein und bei weiterer Erwärmung entwickelt sich Wasserstoffgas, sowohl aus dem Alkohol als durch Zersetzung des Hydratwasser im Kalihydrat, während essigsaures Salz zurückbleibt.

Digitized by Google

Acidum benzoicum. Benzoesäure. Die trockne Benzoesäure wird durch trockenes Chlorgas, besonders unter Einfluß des Sonnenlichts, in eine rothe klebrige Masse verwandelt, welche zum Theil mit braunrother Farbe von kohlensaurem Kali aufgelöst wird. Der ungelöst bleibende Antheil, einen braunrothen Absatz bildend, und den eigenthümlichen Geruch der Benzoe besitzend, verharzt sich an der Luft. Aus der durch Thierkohle entfärbten und dann mit Salpetersäure übersättigten Auflösung scheidet sich eine neue chlorhaltige Säure als ein weißer krystallinischer Niederschlag ab; diese Säure ist farb- und geruchlos, schmeckt brennend, schmilzt bei 98°, ist wenig in kaltem Wasser, aber leicht in siedendem, sowie in Alkohol und Äther löslich. Aus der heißen wässerigen Lösung krystallisirt sie wie Benzoesäure. Auch der braunrothe Absatz enthält Chlor.

Benzoesaures Kupfer gibt beim Erhitzen einen indifferenten Körper, der leicht krystallisirt und auffallend den Geruch der Pelongonien besitzt.

Mehrere neue stickstoff- und schwefelhaltige Benzoilverbindungen hat Laurent in den Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. J. p. 291 beschrieben.

Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitrobenzid (2. B. S. 768) bildet sich ein künstliches Alkaloid, das Benzidam, N2 C12 H14. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine alkoholische Auflösung des durch Destillation gereinigten Nitrobenzids mit Ammoniak sättigt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt; anfangs scheiden sich Schwefelkrystalle aus, nach längerem Stehen und Abkühlen auf 0 erstarrt sie aber fast ganz zu einer Masse von feinen gelben Nadeln. Wird das Ganze nach einiger Zeit gekocht, dann vom abgeschiedenen Schwefel getrennt und destillirt, so scheidet sich zuletzt die Masse in der Retorte, nachdem der Alkohol übergegangen ist, in 2 Schichten. Die untere Schicht ist Benzidam, welches man von der Flüssigkeit trennt und für sich destillirt. Das Benzidam ist eine gelblich-ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, unlöslich darin, dagegen mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar, es schmeckt ziemlich scharf, beißend, riecht eigenthümlich und destillirt bei 200° unverändert über. An der Luft färbt es sich nach einiger Zeit roth, welche Reaktion mit starker Salpetersäure augenblicklich erfolgt. Das Benzidam, die Eigenschaften der organischen Basen besitzend, verbindet sich mit den Sauerstoff- und Wasserstoff-Säuren; die Verbindungen mit den Sauerstofffauren enthalten 1 At. Wasser. Die Salze, meist krystallisirend, sind direkt, sowie durch doppelte Zersetzung darstellbar. Mit Chlorplatin gibt das Benzidam ein bräunlich-gelbes, schwer in Alkohol und Wasser lösliches Pulver, bestehend aus Chlorplatin und chlorwasserstofffaurem Benzidam (pharmac. Centralbl. 1842 S. 536).

Benzoesaures Ammoniak in einer mit einem Kühlapparat versehenen Retorte erhitzt, gibt sublimirte Benzoesäure, dann geht etwas Wasser und Ammoniak über, später erscheinen neben den Wassertropfen in der Vorlage Öltropfen von auffallendem Bittermandelölgeruch. Durch mehrmalige Destillation des geschmolzenen Retortenrückstandes mit Wasser bis zur Trockne wird noch mehr von diesem Öl erhalten. Aus dem zuletzt bleibenden, wenig

Digitized by Google

gefärbten Rückstand läßt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser unzersetzt gebliebenes benzoesaures Ammoniak ausscheiden. Das nach Bittermandelöl riechende, durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, Behandeln mit Chlorcalcium und Umdestilliren gereinigte Öl, ist klar und farblos, von starkem und angenehmen Bittermandelölgeruch, löslich in 100 Th. siedenden Wassers, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Äther, von brennendem Geschmack, in der Kälte schwerer, in der Wärme leichter als Wasser. Bei 190 fängt es an zu kochen; es ist entzündlich, mit leuchtender, rußender Flamme verbrennend. Bei Einwirkung von Mineralsäuren und starken Basen zerfällt es unter gleichzeitiger Wasserzersetzung in Benzoesäure und Ammoniak.

Acidum boracicum. Nach Herzog (Archiv d. Pharm. XXXVI. S. 17) hängt die Färbung des Curcumepapiers durch Borarsäure von der größeren oder geringeren Intensität der gelben Farbe dieses Papiers ab; es ist daher besonders bei vergleichenden Versuchen ein völlig egal gefärbtes Papier zu wählen. Die in Wasser gelöste reine Säure verändert die Farbe langsamer als die in Alkohol gelöste, die Reaktion ist aber hauptsächlich erst beim Trocknen bemerkbar. Fast schwefelgelb gefärbtes Papier wird isabellfarben; citronengelb gefärbtes oranienfarben. Eine braune oder rothbraune Färbung wurde nicht beobachtet. Sind zugleich andere Säuren vorhanden, so geht die Farbe von fleischroth in ziegel- und oranienroth über. Von den Alkalien unterscheidet sich diese Reaktion schon dadurch, daß erstere augenblicklich auf Curcumagelb reagiren und dasselbe rothbräunlich färben. Das durch Borarsäure roth gefärbte Curcumepapier wird durch Alkalien schwarzblau gefärbt, welche Färbung durch Säuren wieder verschwindet.

Die sauren, borarsauren Alkalisalze, desgleichen auch die neutralen, zeigen bekanntlich eine alkalische Reaktion. Eine Auflösung von gleichen Theilen Borax und Borarsäure färbt Lakmuspapier roth, besonders beim Trocknen; durch Säuren geröthetes Lakmuspapier wird blau und nach dem Trocknen wieder roth.

Acidum borussicum. Blausäure. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf mehrere ätherische Öle, z. B. Terpentinöl, Citronenöl, dann auf Colophonium, Mastix, Galbanum ꝛc. bildet sich in nicht unbedeutender Menge Blausäure, und zwar um so mehr, je leichter die Oxydation von statten geht. Die Bildung der Blausäure beginnt erst, nachdem sich das Öl verdickt und sich die Säure gefärbt hat.

Es ist oben S. 17 bereits erwähnt worden, daß die Phosphorsäure, welche man zur Abscheidung der Blausäure aus dem Blutlaugensalz anwendet, eine ameisensäurefreie Blausäure hervorbringt, welche aber nicht aufbewahrt werden kann, ohne sich zu zersetzen und deshalb werthlos ist, während dagegen die Blausäure, welche mit Schwefelsäure bereitet wird, nach Wackenroder das unveränderlichste pharmaceutische Präparat ist, das man kennt. Diese Unveränderlichkeit schreibt er der Ameisensäure zu, deren Quantität doch so gering ist, daß sie nach der Meinung von Berzelius (Jahresber. XXIII. S. 86) in diesem Fall kaum in Betracht gezogen zu werden verdient.

Digitized by Google

Seine Bereitungsmethode dieser Säure ist folgende: Man wählt eine Retorte von Glas, die 11—12 Unzen Wasser hält, bringt in dieselbe 10 Grammen reines Blutlaugensalz und 12 Grammen salpetersäurefreies Vitriolöl, das vorher mit 20 Gr. Wassers verdünnt worden ist, die Retorte so tief in's Sandbad stellend, daß der Sand die ganze Kugel bedeckt. Der Retortenhals wird schräg aufwärts gerichtet, um zu verhindern, daß durch Spritzen das Destillat nicht verunreiniget werde. Die Öffnung des Halses ist mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen ein längeres Glasrohr geht, welches gleich vor dem Kork so gebogen ist, daß es eine nach unten gehende Richtung nimmt. Das andre Ende dieses Rohrs wird durch einen Kork in den Hals einer tubulirten Vorlage geführt, deren Tubulus nach unten gerichtet ist und ebenfalls mit einem Kork versehen wird, in welchem ein gerade niedersteigendes offenes Glasrohr angebracht ist, welches in eine untergesetzte Flasche reicht, die das Wasser enthält, von dem die Blausäure aufgenommen werden soll. Es wird dadurch bezweckt, daß, wenn sich die Dämpfe, wie es häufig geschieht, während der Destillation condensiren können und in Folge davon eine Absorption entsteht, die Flüssigkeit in die Vorlage eingesogen wird, ohne in die Retorte zu gelangen. Wollte man blos ein Sicherheitsrohr anwenden, so würde durch dasselbe Luft hineingeführt werden, auf deren Kosten die Blausäure zerstört wird. Die zur Aufnahme des Gases dienende Flasche muß hoch und schmal seyn. Man wiegt in dieselbe 88 Gr. Wasser und bemerkt auf 2 entgegengesetzten Seiten durch einen Feilstrich den Standpunkt der Wasserfläche. Dann wird ein Theil von dem Wasser wieder ausgegossen, so daß nur 76 Gr. darin zurückbleiben. Hierauf wird die Flüssigkeit unter das von dem Tubulus der Vorlage herabsteigende Rohr gesetzt, so daß das Rohr bis fast auf den Boden des Wassers reicht. Sobald sich dann der Inhalt der Flasche durch das Überdestillirte bis zu dem Zeichen für 88 Gr. vermehrt hat, ist die Destillation beendigt. Man hat dann ein Liquidum, welches in 100 Thln. 2 Thle. Blausäure enthält, und welches aus reinen Materialien jedesmal gleich erhalten wird. Man kann auch Alkohol an der Stelle eines Theils von Wasser setzen, aber es ist nicht nothwendig. Die Sandkapelle ist von dünnem Eisenblech, auf einem kleinen cylindrischen Ofen, ebenfalls von Eisenblech, ruhend, in welchem die Erhitzung mittelst einer Öllampe mit 3 Dochten geschieht, von denen im Anfang nur 2 angezündet werden. Die Destillation ist in 2 bis 2½ Stunden vollendet. Von 10 Gr. reinen Blutlaugensalzes bekommt man auf diese Weise nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen 1,758 Gr. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure in 88 Gr. Wasser aufgelöst. Es ist dies etwas weniger, was das Salz nach der Berechnung geben müßte, wenn es ganz zersetzt würde. Der Rückstand von dieser Destillation ist eine geruchlose, breiförmige Masse, die eine weißgelbe Farbe besitzt und an der Luft eine bläuliche Schattirung annimmt. Sie enthält saures, schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst ist, die außerdem eine geringe Menge schwefelsaures Eisenoxydul enthält. Übergießt man sie mit ausgekochtem

Digitized by Google

Wasser, so löst sich das saure Salz auf; das Wasser, schwach opalisirend, enthält eine geringe Spur von Schwefelsäure und färbt Eisenchlorid violett, ohne dasselbe zu fällen. Das ungelöste ist eine bestimmte Verbindung von 2 At. Cyankalium, 3 At. Eisencyanür und einer noch nicht bestimmten Atomen-Anzahl von schwefelsaurem Kali. Wahrscheinlich ist das darin enthaltene Cyan in einer andern Modification befindlich als in dem gewöhnlichen Blutlaugensalz.

Die auf diese Weise erhaltene Blausäure ist, ohnerachtet der Zuverlässigkeit der Methode, auf den Gehalt an Blausäure, den man darin erwartet, zu prüfen, welches auf die gewöhnliche Weise mit Silbersalpeterlösung geschieht. Den Gehalt an Ameisensäure bestimmt man durch Sättigung der Säure mit Queckſilberoxyd und Wägung des reducirten Queckſilbers; er beträgt nicht mehr als 1 Tausendtel vom Gewicht der Flüssigkeit. Gewöhnlich enthält die Blausäure eine geringe Spur Schwefelsäure, wird daher durch Chlorbaryum schwach opalisirend. Einen Gehalt an Salzsäure entdeckt man am besten dadurch, daß man reinen Borax in einer Probe davon auflöst und die Lösung bis zur Verflüchtigung der Blausäure verdunstet, worauf dieselbe, wenn keine Salzsäure vorhanden war, durch saures, salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt wird, während im entgegengesetzten Fall Chlorsilber niederfällt.

Blutlaugensalz. Wird fein gepulvertes Blutlaugensalz in einer großen Retorte mit seinem 8 bis 10fachen Gewicht Vitriolöl erhitzt, so bildet sich im Anfang der Reaktion eine weiße teigichte Masse, welche sich jedoch im Verlaufe der Operation wieder auflöst, während eine sehr große Menge reines Kohlenoxyd sich entwickelt. Auch wird anfangs der Einwirkung beider Stoffe auf einander eine große Menge Wärme frei; der Geruch nach Blausäure ist dann einen Augenblick bemerkbar; er verschwindet jedoch, sobald das Aufbrausen beginnt; an seine Stelle tritt eine Spur von Ameisensäuredampf, welcher während des ganzen Verlaufes der Operation stattfindet, auch tritt gegen Ende der Operation schweflige Säure in geringer Menge auf. Hat die Entwicklung von Kohlenoxydgas aufgehört, und der jetzt flüssige Inhalt der Retorte wird noch weiter erhitzt, so zeigen sich eine Anzahl kleiner, weißer, perlartiger Krystallblättchen, die, in der Flüssigkeit umherschwimmend, sich mit großer Schnelligkeit vermehren und zuletzt den Boden des Gefaßes in einer Schicht von beträchtlicher Dicke bedecken. Dieser neue Körper mit kaltem Wasser auf einem Filter abgewaschen, besitzt ein sehr schönes Ansehen, dem thiounrsauren Ammoniak gleichend. In einer Hitze von 150° bleibt er unverändert, in der Rothglühhitze zersetzt er sich langsam unter Zurücklassung rothen Eisenoxyds, dem etwas schwefelsaures Kali beigemengt ist. In kaltem Wasser unlöslich, wird er aber durch längere Berührung damit langsam zersetzt. Mit siedendem Wasser erfolgt die Veränderung auf der Stelle, es wird Eisenoxyd aufgelöst und die Substanz nimmt Rostfarbe an. Auch die Alkalien zersetzen ihn augenblicklich; Eisenoxyd, dem die krystallinische Gestalt der Verbindung verbleibt, wird ausge-

Digitized by Google

schieden und in der Flüssigkeit ist eine reichliche Menge Schwefelsäure enthalten. Mit kohlensaurem Kali erwärmt, entwickelt die Substanz Ammoniak, das Eisenoxyd wird aber nicht ausgeschieden, sondern bleibt in Auflösung, der Flüssigkeit eine tiefrothe Farbe ertheilend; bei Zusatz von Wasser schlägt es sich jedoch nieder. Dieses so eben beschriebene Salz ist aus Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kali und Ammoniak zusammengesetzt. Das Verhältniß der Schwefelsäure zum Eisenoxyd ist darin fast dasselbe, welches in dem gewöhnlichen Eisenalaun obwaltet.

Die Zersetzung, welche das Blutlaugensalz unter dem Einfluß der Schwefelsäure erlitten hat, und sein Zerfallen in die beobachteten Produkte erklärt sich auf die Weise, daß 1 Aeq. Blutlaugensalz die Elemente von 6 Aeq. Kohlenoxyd, 3 Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Kali und 1 Aeq. Eisenoxydul enthalten.

In einer spätern Periode, nachdem die Entwicklung von Kohlenoxydgas aufgehört hat und die Temperatur sehr hoch gestiegen ist, oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten eines Theils der Säure, schweflige Säure entwickelt sich und nach und nach bildet sich der Eisenalaun, während der Überschuß des schwefelsauren Alkalis in Auflösung bleibt (Ann. d. Ch. u. Ph. XI. VIII. S. 38).

Der gasförmige Sauerstoff in eine Auflösung des Blutlaugensalzes geleitet, übt bekanntlich keinerlei Art von chemischer Einwirkung auf dieses aus; füllt man aber eine oben offene und unten mit Blase zugebundene Glasröhre mit der wässerigen Lösung des Salzes, stellt man diese Röhre in ein doppeltes Gefäß, das die gleiche Lösung enthält und führt man nun die Leitungsdräthe einer Säule in die Gefäße ein, so wird die Lösung desjenigen Gefäßes, in welches der positive Drath taucht, rasch gelb gefärbt, das heißt, das dort befindliche Cyanür in Cyanid umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch die Einwirkung des geschlemmten Bleihyperoxydes auf die Blutlaugensalzlösung, wenn solche so lange fortgesetzt wird, bis dieselbe mit salpetersaurem Eisenoxyd keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr liefert, es krystallisirt dann aus der hinreichend stark abgedampften und filtrirten Flüssigkeit rothes Cyanid heraus. Die übrig bleibende Mutterlauge schmeckt stark alkalisch, sich wie kohlensaure Kaliauflösung verhaltend.

Fein gepulverter Braunstein mit einer Lösung des Blutlaugensalzes digerirt, verwandelt dieselbe ebenfalls in Kaliumeisencyanid.

Eine gleiche Umwandlung des Blutlaugensalzes in rothes Cyanid bewirkt auch Chromsäure und doppelt oder einfach chromsaures Kali (Schönbein im Journ. f. prakt. Chem. XXX. S. 145).

Eine wässerige Lösung des Cyankaliums und in geringerem Grade auch des gewöhnlichen Blutlaugensalzes löst Gold, Silber und Kupfer, am leichtesten in fein zertheilter Gestalt, aber auch schon in der Form von Blechen auf, besonders schnell in der Wärme; ein galvanischer Strom beschleunigt zwar diese Auflösung, ist aber dazu durchaus nicht wesentlich nöthig.

Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure Cy3 Fe H4 (1. B. S. 68). Nach Posselt (Annal. d. Chem. und Pharm. LXII. S. 164) wird diese Säure leicht auf folgende Weise erhalten, die sich auf die Unauflös-

Digitized by Google

lichkeit derselben in Äther gründet. Eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz in luftfreiem Wasser wird mit einem Überschuß von luftfreier Salzsäure vermischt und die Mischung mit Äther geschüttelt. (Statt Blutlaugensalz kann auch eine concentrirte wässerige Lösung der Eisenblausäure, wie man sie durch Zerlegen des Ferrocyanbleis durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff erhält, angewandt werden.) Es entsteht ein breiartiger Niederschlag von Eisenblausäure, welche auf einem Filter mit einer Mischung von Äther und Alkohol, worin jedoch ersterer in nicht zu kleiner Quantität enthalten sein muß, ausgewaschen wird. Zur vollständigen Reinigung kann sie nochmals in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Äther abgeschieden werden. Um die letzten Antheile Wasser zu entfernen, wird das erhaltene weiße Pulver über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht. Besonders schön krystallisirt die Säure aus ihrer alkoholischen Lösung in blendend weißen, perlmutterglänzenden weißen Blättchen. Nach dem Trocknen stellt sie ein gelblichweißes Pulver dar. Sie ist leicht im Wasser und noch leichter im Alkohol löslich, aus welchen Lösungen sie selbst durch geringe Quantitäten Äther vollständig gefällt wird. Ihr Geschmack ist stark sauer, sie zersetzt die kohlensauren Salze unter heftigem Aufbrausen, sowie sie auch die essigsauren, weinsauren und kleesauren Salze mit Leichtigkeit zersetzt. Aus der concentrirten, alkoholischen, syrupdicken Lösung scheiden sich unter der Luftpumpe ziemlich harte, warzenförmige Krystalle von gelblicher Farbe aus. Im trocknen Zustande kann sie längere Zeit an der Luft liegen, ohne sich zu verändern. Im feuchten Zustande bläut sie sich allmählich, sich nach und nach ganz in Berlinerblau verwandelnd. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen zersetzen sich beim Kochen, Cyaneisen ausscheidend, welches beim Luftzutritt blau wird. Bei 100° erleidet die Eisenblausäure keine Veränderung; stärker erhitzt, zerfällt sie in wasserfreie Blausäure und in einfach Cyaneisen. Erhitzt man die Eisenblausäure in einem Strom von kohlensaurem Gas, so bleibt, unter Verlust von Blausäure, ebenfalls weißes Eisencyanür zurück, welches jedoch bei wenigen Graden über 100° sich ebenfalls zersetzt.

Kaliumeisencyanid. 1. B. S. 69. Bei der Bereitung dieses Salzes entsteht gleichzeitig eine grüne Verbindung, die das Salz verunreinigt. Diesen Übelstand beseitigt man nach Pofselt dadurch, daß man das Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Blutlaugensalz leitet, die Flüssigkeit dann in der Wärme verdunstet, und, wenn sie bis zum Krystallisationspunkt gekommen ist, bis zum Sieden erhitzt, ein paar Tropfen Ätzlauge, um die grüne Verbindung zu zersetzen, zusetzt und von dem sich ausscheidenden Eisenoxyd abfiltrirt. Dabei ist jedoch ein Übermaaß von Ätzlauge zu vermeiden, weil sonst auch das Cyanidsalz zersetzt werden würde. Das Salz krystallisirt dann aus der heißen Flüssigkeit beim Erkalten.

Das Kaliumeisencyanid wird in seiner Auflösung durch Zutritt der Luft und mehrere Metalle, z. B. Zink, Arsen, Antimon ꝛc. zu Kaliumeisencyanür zurückgeführt. Dasselbe bewirken auch mehrere, nicht metallische Stoffe, wie Phosphor, Zucker, selbst Wasserstoff, wenn derselbe entweder

Digitized by Google

im nascirenden Zustande oder in gewissen chemischen Verbindungen mit dem gelösten Cyanid in Berührung kommt, wirkt reduzirend auf das Cyanid ein.

Rothe Eisenblausäure. Ferridcyanwasserstoffsäure. $Fe_2\,Cy_6 + (H\,Cy)_6$. 1. B. S. 69. Kocht man die Auflösung der Ferridwasserstoffsäure längere Zeit, so wird nach und nach alle darin enthaltene Säure zerlegt, Blausäure entweicht und ein schön dunkelgrün gefärbter Niederschlag fällt zu Boden. Dieser grüne Niederschlag ist wasserhaltiges Eisencyanid $Fe_2\,Cy_6 + 3$ Aq.

In England ist ein Verfahren bekannt gemacht worden, Metalle auf galvanischem Wege mit Gold zu überziehen. Es ist bekanntlich eine Auflösung von Goldoxyd in einem Cyanmetalle der Alkalien, welche mit gleichzeitiger Anwendung des galvanischen Stroms zur Vergoldung benutzt wird. Diese Auflösungen verdienen den Vorzug vor allen den übrigen bekannten Goldverbindungen zur Vergoldung des Kupfers, Messings ꝛc. Die Verwandtschaft des Goldes zum Cyan, wenn gleichzeitig Doppelsalze entstehen, ist überraschend groß. Vermischt man Goldoxydhydrat mit einer Auflösung von Cyankalium, so bildet sich sogleich unter Wärmeentwicklung eine Doppelverbindung, während Ätzkali ausgeschieden wird. Auf ähnliche Weise wird das Knallgold unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak mit Leichtigkeit zersetzt, indem dasselbe Doppelsalz entsteht. In den genannten Fällen findet die Zersetzung durch einfache Verwandtschaft statt und die Doppelsalze enthalten Goldcyanür; geschieht jedoch die Zersetzung durch doppelte Verwandtschaft, wie z. B. beim Vermischen von Goldchlorid mit Cyankalium, so bildet sich ein Goldcyanid, welches sich mit dem Cyankalium zu einem Doppelsalze verbindet. Himly stellte genauere Untersuchungen über die Cyanverbindungen des Goldes an, die ich hier in gedrängter Kürze mittheilen will (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII. S. 157. 337).

Goldcyanür, Cyangold, Au Cy, schon im 2. B. S. 778 u. 3. B. S. 20 dieses Werkes beschrieben, wird sehr leicht rein erhalten, wenn man eine Auflösung des nachher zu erwähnenden Kaliumgoldcyanür (Cyangold-Kalium) mit Salzsäure vermischt, und dann bei abgehaltenem Sonnenlichte zur Trockniß verdunstet. Der Rückstand, aus Chlorkalium und Goldcyanür bestehend, wird mit Wasser behandelt, wo sich ersteres leicht auflöst, das Cyangold aber zurückbleibt. Zu den S. 20 beschriebenen Eigenschaften des Cyangoldes gehören noch folgende: Unter dem Microscop besteht es aus regelmäßigen sechsseitigen Blättchen; wird es mit concentrirter Ätzlauge gekocht, so scheidet sich metallisches Gold als schwarzbraunes Pulver aus, während zugleich Cyankalium entsteht, welches mit dem andern unzersetzten Theil des Cyanürs zu Kaliumgoldcyanür zusammentritt. Das Goldcyanür hat eine große Neigung, mit andern Cyanmetallen Doppel- und Tripelverbindungen einzugehen.

Kaliumgoldcyanür, Cyangold-Kalium. $K\,Cy + Au\,Cy$. 7 Thl. Gold werden in Königswasser gelöst, und zu der Lösung ein Überschuß von Ammoniak gesetzt. Das niederfallende Knallgold wird gut aus-

Digitized by Google

gewaschen und in eine heiße concentrirte Auflösung von 6 Theilen Cyankalium eingetragen. Es entsteht unter Entwicklung von Ammoniak eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle von Cyangold-Kalium ausscheiden. Wenn die Auflösung concentrirt ist, so bleibt nur wenig Salz in der Auflösung zurück. Dieses Salz besitzt eine so große Krystallisationstendenz, daß sich aus der concentrirten Lösung schon binnen 10 Minuten zolllange Krystalle ausscheiden. Es besitzt die Krystallform des Schwefels, sich wie dieser zu längeren, aneinandergewachsenen, prismatischen Krystallen gruppirend. Es ist farblos, luftbeständig, in ½ Th. kochendem und in 7 Th. kaltem Wasser löslich; unlöslich in Äther und nur wenig löslich in Alkohol. Sein Geschmack ist salzig-süßlich, hinterher etwas metallisch. Beim Vermischen seiner Auflösung mit Sublimat scheidet sich Cyangold aus, in der Lösung bleibt Cyanquecksilber und Chlorkalium. Silbersalpeterlösung fällt einen weißen, käseartigen Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Cyansilber mit Cyangold, der nur zum Theil vom Ammoniak aufgelöst wird.

Ammoniumgoldcyanür. Cyangoldammonium (N2 H8) Cy, Au Cy. Wird gebildet, wenn man eine gesättigte Lösung von Cyangold-Kalium mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak vermischt und Alkohol zusetzt, wo sich schwefelsaures Kali niederschlägt, Cyangold-Ammonium aber gelöst bleibt. Es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen Krystallen aus, die einen starken Metallgeschmack besitzen und sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen. Bei 200° zersetzt es sich in Cyanammonium und in Cyangold, welches unter dem Mikroscop noch die Form des Doppelsalzes zeigt.

Goldcyanid. Fe Cy + 2Cy H2. Läßt sich aus dem weiter unten näher zu beschreibenden Kaliumgoldcyanid abscheiden durch alle stärkeren Säuren, jedoch liefert folgendes Verfahren dasselbe am leichtesten vollkommen rein. Kaliumgoldcyanid wird in Wasser gelöst und durch Silbersalpeterlösung zersetzt. Der erhaltene Niederschlag von Cyansilber und Goldcyanid wird ausgewaschen, dann mit Wasser angerührt und mit einer zur völligen Zersetzung nicht hinreichenden Quantität Salzsäure öfters, ohne Wärme anzuwenden, geschüttelt. Es bildet sich Chlorsilber, während sich das Goldcyanid in Wasser löst. Die Lösung wird in luftleerem Raum neben Vitriolöl und Kalk verdunstet. Man erhält das Goldcyanid als eine weiße, sehr unvollkommen krystallisirte Salzmasse, die gewöhnlich durch etwas Goldchlorür gelblicht gefärbt; man reinigt dasselbe durch Auflösen in wenig Wasser oder Alkohol, Abfiltriren vom Goldcyanür und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Es krystallisirt nun in großen Blättern und Tafeln, die luftbeständig sind und sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Wird die wässerige Lösung erwärmt, so zersetzt sich ein Theil des Salzes unter Bildung von Goldcyanür. In der Hitze schmilzt es; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Blausäure, Cyangas und Kohlengold bleibt im Rückstande, welches an der Luft verbrennt, reines Gold hinterlassend. Die Auflösung desselben wird weder in der Kälte noch in der Wärme durch Sublimat zersetzt.

Digitized by Google

Kaliumgoldcyanid. K Cy2 + Au2 Cy6. 35 Theile Gold werden in neutrales Chlorgold verwandelt und die wässerige Lösung wird nach und nach in eine heiße concentrirte Lösung von 46 Th. reinen Cyankaliums gegossen. Augenblicklich verschwindet die gelbe Farbe und während des Erkaltens scheidet sich das Kaliumgoldcyanid in schönen, großen, tafelförmigen Krystallen aus. Man reinigt es durch Umkrystallisiren. An der Luft werden die Krystalle unter Verlust von Krystallwasser milchweiß; im luftleeren Raume über Vitriolöl entweicht das Wasser vollständig. Bei abgehaltener Luft verwandelt es sich unter Verlust von Cyan in einfach Cyangold-Kalium.

Ammoniumgoldcyanid. (N2 H2 Cy2 + Au2 Cy6.) In eine wässerige Lösung von Cyanammonium (erhalten durch Destillation von Cyaneisenkalium mit Wasser und Salmiak) wird nach und nach Goldoxydhydrat bis zur vollständigen Sättigung gebracht und die Mischung gelinde erwärmt; es entweicht Ammoniak. Die filtrirte klare Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockniß verdunstet, wobei sich bald die Wände des Gefäßes und die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer rostgelben Substanz überziehen, der Flüssigkeit das Ansehen gebend, wie es sich beim Abdampfen eines eisenhaltigen Mineralwassers stets zeigt. Der trockne Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, bei dessen spontaner Verdunstung das Ammoniumgoldcyanid in großen 4- und 6seitigen Tafeln krystallisirt, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen, in Äther dagegen unlöslich sind. Bei 100 verlieren die Krystalle Wasser, milchweiß werdend, und, stärker erhitzt, werden sie in reines Gold und Cyanammonium zerlegt.

Cyanplatinkalium und Kaliumplatincyanid hat Knop dargestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie XLIII S. 111 beschrieben.

Acidum carbonicum. Kohlensäure. Kohlenoxydgas läßt sich auf eine äußerst wohlfeile und leichte Weise darstellen, wenn man nach Fownes (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII S. 43) ¼ Unze Blutlaugensalz mit etwas Vitriolöl in einer gewöhnlichen, mit durchbohrtem Kork und Entwicklungsröhre versehenen Florentiner Flasche erhitzt. Das Gas entwickelt sich bis gegen Ende der Operation ganz rein, nur zuletzt mischt sich eine kleine Menge schweflige Säure bei.

Kali carbonicum. Nach Wittstein (B. Rep. XXXI S. 145) findet sich in dem kohlensauren Kali, sowohl in dem aus Weinstein als auch in dem aus Pottasche bereiteten Chromoxyd, welches jedenfalls aus den zur Darstellung der Pottasche angewandten Pflanzen oder den eisernen Gefäßen herrührt.

Acidum fluoricum. Flußsäure. Das im 1. B. S. 803 beschriebene, von Gay-Lussac und Thenard entdeckte Fluorbor bezeichnet Berzelius mit dem Namen Borsuperfluorid. Die ebenfalls am angeführten Ort beschriebene Fluorborsäure ist aus 3 Aeq. Fluorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Borsaure zusammengesetzt; ihre Salze stellen eine Verbindung von einem Sauerstoffsalz und einem Haloidsalz dar. Bekanntlich wird diese Säure erhalten, wenn man Fluorborgas bis zur vollen

Digitized by Google

Sättigung von Wasser absorbiren läßt. Dagegen ist die von Berzelius beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Koppelung Borsuperfluorid, zusammengesetzt aus 1 At. von jedem Bestandtheil, ist, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 At. Fluorür, verbunden mit 1 At. Borsuperfluorid, bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure (1. B. S. 802) ist auf gleiche Weise eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Kopplung Kieselsuperfluorid ist, aber aus 3 At. Fluorwasserstoffsäure und 2 At. Kieselsuperfluorid besteht (Poggend. Annal. LVIII. S. 503).

Acidum citricum. Citronensäure. Dreibasisch citronensaures Kali wird durch freiwilliges Verdunsten einer mit kohlensaurem Kali neutralisirten Lösung von Citronensäure in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, spießigen, alkalisch schmeckenden, zerfließlichen, im Alkohol unlöslichen Krystallen erhalten. Es besteht, lufttrocken und zwischen Fließpapier gepreßt, aus C12 H14 O13 Ka O3, enthält sonach 2 At. Wasser. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich sehr stark und löst sich mit gelber Farbe unter Abscheidung einer geringen Menge gelbbrauner Flocken auf. Beim Verdampfen krystallisirt das Salz unverändert wieder heraus.

Zweibasisch citronensaures Kali. Neutralisirt man eine gewogene Menge Citronensäure mit kohlensaurem Kali, der Flüssigkeit dann halb so viel Citronensäure zusetzend, als sie bereits enthält, so trocknet die Auflösung beim freiwilligen Verdampfen allmählig bis auf den letzten Tropfen ein und man erhält eine amorphe Rinde am Boden des Gefäßes, welche angenehm sauer schmeckt und sich gegen Alkohol wie das dreibasische Salz verhält. Es besteht aus C12 H12 O12 Ka O2.

Einbasisch citronensaures Kali entsteht durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Salzes, der man genau so viel Citronensäure zugesetzt hat, als sie bereits enthält. Das Salz stellt ein Aggregat von in einander gewachsenen, großen, prismatischen Krystallen dar; es besitzt einen angenehm sauren Geschmack, ist vollkommen durchsichtig, etwas löslich in kochendem Alkohol, aus der Lösung beim Erkalten wieder herauskrystallisirend. An der Luft bleibt es unverändert. Es besteht aus C12 H22 O17 Ka O. In der Wärme zeigt es ein merkwürdiges Verhalten. Bei 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser und die zuletzt gummiartig werdende Flüssigkeit krystallisirt bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von concentrisch gruppirten, spießigen Krystallen, welche nach der Formel C12 H10 O11 KO 2 H2 O zusammengesetzt sind.

1,766 Gram. verloren bei 100° = 0,244 = 13,81 %, der Rechnung nach betragen 4 Atome = 13,48 %. Bei 150° wird das Salz zersetzt.

Mit dem Natrum bildet die Citronensäure gleichfalls 3 verschiedene Salze, von denen das dreibasische citronensaure Natrum in großen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, welche an der Luft schnell verwittern. Die

Digitized by Google

beiden andern Natrumsalze werden auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Kalisalze dargestellt.

Ein Doppelsalz, citronensaures Kalinatrum, entsteht, wenn man die dreibasischen Salze beider Alkalien im Verhältnisse ihrer Atomgewichte in Wasser auflöst; es krystallisirt in sternförmigen Gruppen von prismatischen, seidenglänzenden Krystallen, welche sich an der Luft unverändert erhalten.

Mit dem Ammoniak stellt die Citronensäure blos das zweibasische Salz dar; ein dreibasisches und ein einbasisches Salz existirt nicht. Das Ammoniaksalz verbindet sich mit dem Kalisalz zu citronensaurem Kaliammoniak, welches eine Verbindung von wasserfreiem dreibasisch-citronensaurem Kali mit dem zweibasischen Ammoniaksalz darstellt.

Acidum cinnamomicum. Zimmtsäure. Cinnamylsäure. C18 H14 O8 N2. Beim Kochen von Bleihyperoxyd mit einer Auflösung von Zimmtsäure zeigt sich sogleich der Geruch nach Bittermandelöl, und das Bleihyperoxyd nimmt eine gelbe Farbe an, indem es zu Bleioxyd reducirt wird. Das Bleioxyd ist nach erfolgter Einwirkung mit Benzoesäure verbunden, die durch Schwefelsäure daraus dargestellt werden kann. Auch unterchlorigsaurer Kalk wandelt Zimmtsäure in Benzoesäure um, aber die dabei sich bildende ölige Flüssigkeit ist nicht Bittermandelöl, von dem sie in Geruch und Geschmack sich verschieden zeigt.

Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtsäure entsteht Zimmtsalpetersäure. Sie wird erhalten, wenn man in 8 Thle. concentrirte Salpetersäure 1 Thl. Zimmtsäure einträgt; die Temperatur des Gemenges steigt auf 40°, ohne daß eine Zersetzung der Salpetersäure zu bemerken ist. Die Zimmtsalpetersäure scheidet sich als ein Haufwerk von Krystallen aus, sie ist weiß, mit einem Stich in's Gelbliche, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem nur wenig, in Alkohol leicht. Mit wenig Wasser gekocht, bildet sie eine ölartige Flüssigkeit. Die von Mulder beschriebene Nitrobenzinsäure ist Benzoesalpetersäure.

Mit der Schwefelsäure vereinigt sich die Zimmtsäure zu Zimmtschwefelsäure C18 H16 O4 SO2. Man erhält dieselbe, wenn man 1 Thl. Zimmtsäure in 8—12 Thln. rauchendem Vitriolöl auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt so lange digerirt, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird. Das erhaltene Barytsalz wird durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit anfangs im Wasserbad, zuletzt im luftleeren Raume verdunstet. Die Zimmtschwefelsäure ist gelblich gefärbt, löst sich in Alkohol und Wasser leicht auf, die Auflösung reagirt sauer und schmeckt schwach säuerlich. Aus der alkoholischen Auflösung schießt sie beim freiwilligen Verdunsten in langen Prismen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, ohne zu zerfließen. Sowohl unter der Luftpumpe als auch bei 25° an der Luft verlieren sie alles Wasser, indem sie weiß werden. Bei 100° verkohlt sie unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie bei einer Temperatur

Digitized by Google

von 44° unter Gasentwicklung zersetzt; in der Flüssigkeit bilden sich einzelne Krystallhäufchen, die beim Erkalten verschwinden und beim Erhitzen wieder erscheinen.

Die Zimmtschwefelsäure ist eine zweibasische Säure. Ihre alkalischen und erdigen Salze geben beim Erhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Salz und hinterlassen nach dem Glühen einen Rückstand, welcher mit Säure übergossen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt (Herzog im Journ. f. prakt. Chem. XXIX S. 51).

Die Zimmtsäure verwandelt sich gleich der Benzoesäure im thierischen Körper in Hippursäure. Hydrocymmamid ist ein Zersetzungsprodukt des frisch bereiteten Zimmtöls mit Ammoniakgas. Wird die entstehende Masse in einem warmen Gemenge von Alkohol und Äther gelöst, so scheidet sich nach dem Erkalten das Hydrocymmamid in Krystallen aus. Es ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich, in der Wärme schmelzend und sich bei der trocknen Destillation in Öl und eine feste Substanz zersetzend.

Die aus dem Cinnamyl entstehenden Verbindungen sind im 2. B. S. 198, 993 u. 3. B. S. 35 beschrieben worden.

Acidum formicium. Ameisensäure. Die Ameisensäure findet sich öfters in Terpentinöl, bildet sich auch bei der Einwirkung von doppeltchromsaurem Kali auf Traubensäure, desgleichen bei der Einwirkung des Sauerstoffs für sich und unter Mitwirkung von Bleioxyd, sowie von chromsaurem Bleioxyd und verdünnter Schwefelsäure auf Terpentinöl. Nölle (Archiv d. Pharm. XXXI. S. 185) erhielt aus 70 Pf. rothbraunen Waldameisen 15 Unzen Ameisensäure von 1,17 spez. Gewicht und 44 Unzen krystallisirtes ameisensaures Natrum, außerdem noch 11 Drachmen farbloses ätherisches und 35 Unzen helles Öl.

Nach Winkler (Buch. Rep. XXVIII S. 18) bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Indigblau und Lycopodium Ameisensäure, welche jedoch den Geruch nach Baldriansäure besitzt; Gebhardt hielt deshalb die aus dem Indigblau erhaltene Säure für wirkliche Baldriansäure.

Sowohl freie Ameisensäure als auch die an Natrum gebundene reduzirt die Auflösungen der Gold-, Platin- oder Silbersalze zu Metall, während sich der Kohlenstoff der Säure oxydirt zu Kohlensäure, welche brausend entweicht, und der Wasserstoff derselben zu Wasser, welches in der Flüssigkeit bleibt. Indessen sind auch die Kleesäure und Weinsteinsäure im Stande, das Gold aus seiner Auflösung zu fällen, es bietet aber die Kleesäure ein gutes Hülfsmittel dar, um Gold von Platin zu unterscheiden; Platin nämlich wird durch diese Säure nicht getrennt; die Goldauflösung hingegen wird durch das nämliche Reagens augenblicklich zerlegt.

Acidum lacticum. Milchsäure. Brunner gibt zur Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls folgende Vorschrift (Buchn. Rep. XXXII S. 335). Man bereitet sich die Milchsäure am besten aus Molken, die man während 3—4 Wochen in einem offenen Gefäß dem Einfluß der Sonne aussetzt, wobei, um die Menge der Säure zu vermehren, ein Zusatz von Milch-

Digitized by Google

zucker zweckmäßig ist. Die Säure wird, sowie sie sich bildet, mit kohlensaurem Natrum, jedoch nicht bis zum gänzlichen Verschwinden der sauren Reaction, gesättigt. Ist sämmtlicher Zucker in Säure verwandelt, so trennt man die obenauf schwimmende Haut von Butter, Käsestoff ꝛc. durch Decantiren; kocht dann die Flüssigkeit auf, wobei sich noch eine beträchtliche Menge Käsestoff ausscheidet, trennt diesen durch ein Colatorium und dampft die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ein, nachdem man die noch vorhandene freie Milchsäure vollends mit kohlensaurem Natrum sattigt, sich aber hütet, einen Überschuß zuzusetzen. Die so erhaltene Auflösung des milchsauren Natrums wird nun im Wasserbade mit einer Auflösung von einem dem verbrauchten kohlensauren Natrum gleichen Gewicht reinem Eisenvitriol in 2 Theilen Wasser gelöst, zersetzt und erwärmt. Es bildet sich bald eine Krystallhaut. Man läßt erkalten, nimmt die dicke weiße Kruste von reinem, krystallisirtem milchsaurem Eisenoxydul ab, wäscht sie mit lauem Wasser aus und übergießt sie, um das Trocknen zu beschleunigen, mit etwas starkem Alkohol, der die Feuchtigkeit aufnimmt und leicht verdunstet. Um die in der Mutterlauge vielleicht noch befindlichen, milchsauren Salze nicht zu verlieren, dampft man dieselbe ab, läßt die krystallisirbaren Salze sich ausscheiden, setzt alsdann so lange kohlensaures Natrum zu, bis alles Eisenoxyd ausgefällt ist und verwendet das auf diese Weise neuerdings gebildete milchsaure Natrum, es durch Eisenvitriol zersetzend, zur Darstellung von milchsaurem Eisenoxydul. Eine andre Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates hat Wöhler (Ann. d. Ch. u Pharm. XLVIII S. 149) gegeben. Man schüttet in saure Molken feingeriebenen Milchzucker und feine, sehr reine Eisenfeilspähne und digerirt das Ganze, solches öfter umschüttelnd, mehrere Tage lang bei einer Temperatur von 30—40°. Auf 2 Pfund saure Milch nimmt man etwa 1 Unze Milchzucker und ebensoviel Eisen. Der Milchzucker dient, wie schon oben angegeben worden, zur Vermehrung der Milchsäure, die durch Einwirkung des Caseins aus dem Milchzucker gebildet wird. Sobald man bemerkt, daß der Milchzucker aufgelöst ist, schüttet man eine neue Portion hinzu, während dessen sich das Eisen allmählich unter schwacher Wasserstoffentwicklung auflöst. Hat sich milchsaures Eisenoxydul in hinreichender Menge erzeugt, was daran zu erkennen ist, daß sich ein weißliches Krystallpulver abzusetzen anfängt, so erhitzt man die ganze Masse bis zum Sieden und filtrirt siedend heiß in ein verschließbares Gefäß. Beim Erkalten setzt sich das milchsaure Eisenoxydul in grünlichweißen, aus kleinen Prismen zusammengesetzten Krystallkrusten ab, aber erst nach mehreren Tagen ist die Abscheidung beendigt. Die von der Flüssigkeit getrennten und zerkleinerten Krystallkrusten sind ein paarmal mit kaltem Wasser abzuspühlen und dann auf zusammengelegtem Löschpapier in gelinder Wärme möglichst schnell zu trocknen. In diesem Zustande ist es zum pharmaceutischen Gebrauch rein genug. Vollkommen rein wird es durch Auflösen in wenig siedendem Wasser und Umkrystallisiren erhalten. Aus der Mutterlauge läßt sich das noch übrige darin aufgelöste Salz nur schwierig gewinnen, man behandelt sie daher auf die vor ange-

Digitized by Google

gebene Weise mit kohlensaurem Natrum, um wieder milchsaures Natrum zu erhalten.

Das milchsaure Eisenoxydul ist in 12 Thln. kochendem und in 48 Thln. kaltem Wasser löslich. Die Auflösungen, einen Stich in's Gelbgrüne zeigend, reagiren schwach sauer. Verdünnter Alkohol löst nur wenig, starker dagegen nichts von dem Salze auf. In der Hitze wird es unter Ausstoßung eines dicken, weißen, sauer reagirenden Rauches zersetzt, beim längeren Glühen reines Eisenoxyd zurücklassend. Wird die Auflösung des Salzes in einem enghalsigen Kolben zum Kochen erhitzt, so trübt sie sich nach einiger Zeit, Eisenoxyd ausscheidend, und enthält jetzt Eisenoxyd aufgelöst. Wird aber die Auflösung des milchsauren Eisenoxyduls bei Zutritt der Luft erhitzt, so erfolgt nicht die mindeste Trübung, sie trocknet zuletzt zu einer unkrystallisirbaren, schmutzig gelbgrünen, barzartig spröden, durchsichtigen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig auflöst, an der Luft nach und nach zerfließt und aus Oxydul- und Oxydsalz besteht. Bei der Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls ist ein lange dauernder Einfluß der Wärme und Luft auf die Auflösung möglichst zu vermeiden, widrigenfalls ein großer Theil des Salzes in Oxydsalz übergeht und in der Mutterlauge zurückbleibt. Durch Behandeln der Salzlauge mit Eisenfeile kann aber das Oxydsalz nicht wieder in Oxydulsalz zurückgeführt werden, denn mit der höheren Oxydation des Eisens ist auch eine Färbung, resp. theilweise Veränderung der Milchsäure eingetreten, welche, sich nicht leicht beseitigen lassend, die Erzielung eines reinen, weißen Salzes erschwert.

Acidum meconicum. Meconsäure. Bekanntlich besitzt die Meconsäure die Eigenschaft, eine Auflösung des Eisenchlorids dunkelblutroth oder kirschroth zu färben, ohne einen Niederschlag zu bilden. Ähnliche Erscheinungen bringt aber auch das Schwefelcyankalium hervor. Percy hat ausgemittelt, wie sich beide Stoffe unterscheiden lassen: Man gießt die Flüssigkeit, welche mit Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird, in ein kleines Probeglas, säuert sie mit Schwefelsäure an und läßt ein Stückchen Zink hineinfallen, hält dann einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen in das Glas, die Flüssigkeit erwärmend. War Schwefelblausäure vorhanden, so wird sie durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch das metallische Zink oder vielmehr durch die Entwicklung des Wasserstoffs durch dasselbe so zerlegt, daß sich Schwefelwasserstoff bildet, welches das mit Bleiessig getränkte Papier schwärzt.

In der trocknen Destillation bei 266—288° liefert die Meconsäure oder Komensäure die Pyromeconsäure, theils in Form eines öligen Liquidums, theils in Form eines krystallinischen Sublimats. Gegen das Ende der Destillation erscheinen einige wenige Krystalle einer andern Säure. Sie wird von dem anhängenden Öl und Essigsäure größtentheils schon durch Pressen zwischen Fließpapier und vollständig durch nochmalige vorsichtige Destillation befreit. Ihre Analyse führt zu dem Resultat, daß das Hydrat derselben die Formel $C_{10} H_3 O_5 + H_2 O$ besitzt. Die Pyromeconsäure röthet kaum Lakmus;

Digitized by Google

durch Hinzufügung eines einzigen Tropfens irgend eines Alkalis wird die Lösung alkalisch. Sie gleicht sehr der Pyrogallussäure, nur ist sie nicht so leicht oxydirbar als die letztgenannte Säure.

Wie vor erwähnt wurde, entsteht bei der Destillation der Meconsäure und Komensäure außer Pyromeconsäure noch eine kleine Menge einer andern Säure; sie erscheint in federartigen Krystallen an den Wänden und im Halse der Retorte. Berzelius hat sie Pyrokomensäure genannt, der Name Parakomensäure ist jedoch passender.

Acidum muriaticum. Salzsäure. Die käufliche Salzsäure ist gewöhnlich mit schwefliger Säure verunreinigt. Man entfernt dieselbe durch wenig Braunstein, der die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt. Da sich dabei etwas Chlor erzeugt, so läßt sich dieses durch Zusatz von wenig Eisenchlorür oder kupferfreie Eisendrathspähne, welche das Chlor absorbiren, entfernen. Enthält die Salzsäure keine oder nur wenig schweflige Säure, so bringt man sie in eine Tubulatretorte, an deren Tubus eine Röhre in Gestalt eines S und an den Schenkel ein Wulfischer Apparat gefügt worden, dessen Flaschen destillirtes Wasser enthalten und mit kaltem Wasser umgeben sind. Durch die S Röhre wird nun eine doppelt so große Menge von Schwefelsäure 66°, wie die der Salzsäure beträgt, gegossen. Die Schwefelsäure, sich des Wassers bemächtigend, entwickelt das Gas, welches sich in dem Wasser der Flasche auflöst. Man muß jedoch concentrirte Salzsäure anwenden, sonst entwickelt sich das Gas nicht sogleich und es ist weniger leicht, das ganze Gas zu erhalten. Wenn alle Schwefelsäure zugesetzt worden, bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, bei welchem Punkt sie keine Salzsäure mehr enthält. Ist die Salzsäure arsenhaltig, so sind nur die ersten Portionen rein und dies ist auch nur dann der Fall, wenn sie wenigstens 22° stark ist, damit beim Zusatz von Schwefelsäure eine Erhitzung vermieden wird.

Die in der Salzsäure enthaltene schweflige Säure wird darin entdeckt, wenn man einen kleinen Antheil der Säure mit kohlensaurem Kali sättigt, ein wenig verdünnte Stärkmehllösung sowie 1—2 Tropfen jodsaurer Kali oder Natrum zusetzt und nachher die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Letztere setzt die schweflige Säure und Jodsäure in Freiheit, die, beide auf einander reagirend, Jod frei machen und die Flüssigkeit blau färben. Erfolgt die blaue Färbung nicht, so setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure zu.

Acidum nitricum. Salpetersäure. Oben S. 146 d. B. ist erwähnt worden, daß Millon die Behauptung aufgestellt hat, die reine Salpetersäure besitze keine auflösende Kraft auf die Metalle, sondern verdanke diese nur einem Gehalt an salpetriger Säure. Setzt man nach seiner Angabe zu Salpetersäure von 1,07, welche keine Einwirkung auf Kupfer äußert, ein wenig salpetrigsaures Kali oder salpetrige Säure, so beginnt die Einwirkung sogleich durch die salpetrige Salpetersäure, welche das Kupfer oxydirt und auflöst. Sogleich nachher bemächtigt sich die Salpetersäure des

Digitized by Google

Kupferoxyds, salpetrige Säure in Freiheit setzend, welche aber, das Kupfer angreifend, Stickstofforyd erzeugt, das mit der Salpetersäure wieder eine neue Menge salpetrige Salpetersäure bildet u. s. w., so daß die Salpetersäure, die auf metallisches Kupfer immer ohne Einwirkung ist, ihre Wirksamkeit auf die Auflösung des Kupferoxydes und die beständige Wiedererzeugung von salpetriger Salpetersäure beschränkt.

Gay-Lussac berichtigt diese Angaben Millons dahin, daß Salpetersäure von 1,07 Kupfer lebhaft auflöst, auf 1,02 verdünnt, sich darauf aber ganz unwirksam zeigt. Er verdünnte nun concentrirte Schwefelsäure mit 8—9 Theilen Wasser, brachte dann in 2 Röhren von gleichem Durchmesser gleiche Mengen von Kupferspähnen, in die eine derselben Salpetersäure, die keine Einwirkung zeigte, und in die andere ein eben so großes Volumen verdünnte Schwefelsäure, die ebenfalls ohne Einwirkung auf das Kupfer war. Beide Röhren wurden neben einander in das kalte Wasserbad gestellt und zu einer jeden derselben dieselbe geringe Menge von salpetriger Salpetersäure zugesetzt. Das Kupfer in beiden Röhren wurde sogleich mit außerordentlicher Schnelligkeit angegriffen. Die Einwirkung, mehrere Stunden fortdauernd, zeigte sich bei beiden Säuren gleichstark, auch waren die aufgelösten Kupfermengen beinahe dieselben. Aus diesen Versuchen folgert nun Gay-Lussac, daß die salpetrige Salpetersäure oder salpetrige Säure weniger stabil ist als die Salpetersäure, daß sie selbst in sehr verdünntem Zustand Kupfer und viele andre Metalle oxydirt, die nachher durch Säuren, welche als Oxydationsmittel ganz unwirksam sind, aufgelöst werden. Man muß daher annehmen, daß wenn von der salpetrigen Säure in der Salpetersäure enthalten ist, sie vorzugsweise es ist, die zersetzt wird, daß aber die ganz reine Salpetersäure ebensowohl die Metalle entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze angreift und die Auflösung auch fortsetzt.

Natrum nitricum. Salpetersaures Natrum. Das aus Peru kommende natürliche salpetersaure Natrum enthält 94% an salpetersaurem Natrum, die übrigen 6% bestehen aus Kochsalz, gewöhnlichem Salpeter, salpetersaurer Bittererde, schwefelsaurem Kali und Wasser. Man hat in neuerer Zeit sowohl in manchem natürlichem salpetersaurem Natrum, als auch in der käuflichen Salpetersäure einen Jodgehalt gefunden. Nach Lembert (B. Rep 31. B. S. 197) ist das Jod in dem salpetersauren Natrum nicht allein als Jodnatrium, sondern auch als jodsaures Natrum vorhanden, welches letztere sich offenbar aus Jodnatrium durch Oxydation während der Salpeterbildung zugleich mit erzeugt hat. Durch Behandlung des Salpeters mit Alkohol wird das Jodnatrium aufgelöst, der Rückstand, welcher dann noch jodhaltig ist, enthält jodsaures Natrum. In der Salpetersäure befindet sich das Jod als Jodsäure und als Jodwasserstoffsäure; bei der Zersetzung des salpetersauren Natrums durch Schwefelsäure werden Salpetersäure, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, die beiden letztern Säuren bilden durch gegenseitige Zersetzung Wasser und Jod, welches theils durch die Salpetersäure wieder zu Jodsäure oxydirt wird und

Digitized by Google

zurückbleibt, theils frei übergeht; die erste Portion der übergehenden Säure enthält das meiste Jod, gegen Ende der Destillation aber, wo die Masse in der Retorte dicker wird und sich durch Einwirkung der Schwefelsäure die Jodsäure zersetzt, entweicht abermals Jod. Die jodhaltige, bräunlich gefarbte Salpetersäure entfärbt sich durch längeres Stehen, indem das Jod allmählig, obwohl langsam, von der Salpetersäure zu Jodsäure oxydirt wird. Erhitzt man Salpetersäure zum Kochen, so findet sich in dem ersten Destillat freies Jod oder Jodwasserstoffsäure, die sich durch salpetersaures Silber, welches einen blaßgelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag erzeugt, erkennen lassen. Ist in dem Destillat gleichzeitig Chlor enthalten, so fällt der Niederschlag heller, selbst weiß aus, das Chlorsilber löst sich aber bekanntlich in Ammoniak leicht auf und das Jodsilber bleibt hierbei zurück. Das Jod läßt sich leichter auffinden, wenn man das Destillat mit dem Dreifachen Wasser verdünnt und etwas Stärkkleister hinzufügt, wo dann nach kurzer Zeit eine mehr oder weniger blaue Färbung eintritt. Zur Entfernung der Jodsäure wird nun die aufgekochte Salpetersaure rektifizirt, die Destillation aber nicht ganz zur Trockne fortgesetzt. In dem Rückstand läßt sich die Jodsäure erkennen, wenn man denselben mit etwas Wasser verdünnt, Stärkkleister hinzusetzt und so lange tropfenweise schweflige Säure unter beständigem Umrühren zufügt, bis eine blaue oder violette Färbung eintritt. Man kann auch jodhaltige Salpetersäure ohne Verlust dadurch reinigen, daß man ihr geradezu Silbersalpeterlösung zusetzt und rektifizirt. Es bleibt dann nicht allein alles Jod, sondern auch etwa vorhandenes Chlor und Schwefelsäure im Rückstand.

Bei der Bereitung der Salpetersäure aus dem Chilisalpeter, der oft mehrere andere Salze, namentlich Kochsalz, enthält, tritt der unangenehme Umstand ein, daß sich große Quantitäten von Chlor und salpetrigsaurem Gas in großer Menge entwickelt, die bei der sorgfaltigsten Abkühlung nicht von der überdestillirenden, flüssigen Säure absorbirt werden können und den Arbeiter auf höchst unangenehme Weise belästigen. Diesem Übelstande entgeht man nach Duike (pharmac. Centralbl. 1843 S. 351) auf folgende Weise: Man wählt zu der Bereitung der Salpetersäure eine Retorte mit so langem Halse, daß derselbe bis in die Kugel des vorzulegenden Kolbens reicht. Der Hals des Kolbens muß um die Retorte ziemlich gut schließen, auch tubulirt seyn. In den Tubus befestigt man mittelst eines Stöpsels von Speckstein eine Glasröhre, welche die sich entwickelnden Gase ab-, und zwar am besten in den Schornstein der Feuerung, leitet. Man lutirt gut, und kann nun die Kugel des Kolbens so gut abkühlen, daß man die größtmöglichste Menge an Salpetersäure erhält.

Magisterium bismuthi. Das durch Zersetzung des salpetersauren Wismuthoxyds mittelst Wasser dargestellte basische Salz, mag es aus dem neutralen oder dem sauren Salz erhalten worden seyn, hat eine stets gleiche Zusammensetzung und ist eine verschieden große Menge freier Salpetersäure in der Lösung, aus der das basische Salz niederfällt, ohne allen

Digitized by Google

Einfluß darauf. Die von Duflos angegebene Bereitungsweise dieses Präparats (s. 1. B. S. 168) ist die vortheilhafteste, immer aber muß, wenn das Präparat eine stets gleiche Zusammensetzung haben soll, die Behandlung des Niederschlags mit Wasser vermieden, dieser vielmehr durch sorgfältiges Abpressen zwischen stets erneuertem Löschpapier von aller Mutterlauge befreit werden (s. Dulk Buchn. Rep. XXXIII. S. 1).

Nach Winkler (Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. S. 354) wird das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in stets gleicher Menge und Beschaffenheit erhalten, wenn man die saure, salpetersaure Wismuthlösung zur Trockne verdampft, unter stetem Umrühren im Wasserbad, bis alle freie Säure entwichen ist, dann den Rückstand zerreibt, mit vielem kochenden Wasser zersetzt, nach dem Erkalten filtrirt und den Filtririnhalt gut auswäscht. 1 Unze Wismuthmetall gab 10 Drachmen blendend weißes Produkt.

Acidum phosphoricum. Auf die Eigenschaft des Phosphors eine mäßig concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd dergestalt zu zersetzen, daß sich Stickstoff entwickelt, metallisches Kupfer niederfällt und Phosphorsäure in der Lösung bleibt, gründet Jonas (Archiv d. Pharm. XXXV. S. 1) folgende Bereitungsweise der Phosphorsäure. In eine auf 60—70 erwärmte Lösung von 1 Th. krystallisirtem salpetersaurem Kupfer in 4—6 Th. Wasser trägt man nach und nach Phosphorstückchen ein, bis alles Kupfer aus der Lösung abgeschieden ist. Die letzten Kupferreste bringt man aus der filtrirten Flüssigkeit durch nochmaliges Schütteln mit Phosphor oder Behandlung mit Schwefelwasserstoff weg. Der Kupferniederschlag wird sofort wieder in Salpetersäure gelöst und krystallisirt, wobei der Phosphorüberschuß geschmolzen zurückbleibt. Vollkommen neutrale concentrirte salpetersaure Kupferlösungen werden von Phosphor nicht afficirt. Ist die Lösung zu verdünnt, oder die Temperatur zu niedrig, so bildet sich krystallinisches Phosphorkupfer.

Acidum succinicum. Aus Stearinsäure läßt sich Bernsteinsäure darstellen, wenn man erstere so lange in der Wärme mit concentrirter Salpetersäure behandelt, bis die Stearinsäure verschwunden und eine klare salpetersaure Lösung entstanden ist. Die Lösung wird so weit als möglich verdunstet, dann mit Wasser von 20—30 übergossen, umgerührt und längere Zeit stehen gelassen. Hat sich das unzersetzte Öl abgeschieden, so wird die klare Lösung abermals abgedampft und der Rückstand wieder mit Wasser behandelt. Die vom Fett getrennte Flüssigkeit wird nun bei gelinder Wärme bis zur anfangenden Krystallisation abgedampft. Die nach dem Erkalten sich ausscheidende weiße Masse wird durch Drücken zwischen Löschpapier von der Mutterlauge befreit, stark getrocknet und in einem Kolben mit langem Hals der Sublimation unterworfen. Die filtrirte Bernsteinsäure wird dann durch nochmalige Sublimation von der anhängenden Korksäure, die sich gleichfalls bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure bildet, befreit.

Die Bernsteinsäure bildet sich ferner bei Einwirkung von Salpetersäure

Digitized by Google

auf japanisches Wachs, durch Oxydation des weißen Wachses und des Wallraths mittelst Salpetersäure. Aus japanischem Wachs wird Bernsteinsäure dargestellt, wenn man dasselbe mehrere Wochen lang mit Salpetersäure in einem Destillirapparat digerirt und die übergegangene Säure von Zeit zu Zeit zurückgießt. Aus der erhaltenen concentrirten Flüssigkeit setzen sich während des Erkaltens weiße Krystallkrusten von Bernsteinsäure ab, welche einigemal umkrystallisirt werden.

Die so erhaltene Bernsteinsäure bildet schöne, vollkommen weiße, durchsichtige, tafelartige Krystalle, die sich leicht in heißem Wasser lösen und in einem Kölbchen erhitzt, vollkommen in seidenglänzenden, weißen Nadeln sublimiren.

Wird über Bernsteinsäure wasserfreie Schwefelsäure geleitet, so bildet sich Wasser und Bernsteinunterschwefelsäure. Diese Bernsteinunterschwefelsäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt einen stark sauren Geschmack. Mit den Alkalien bildet die Bernsteinsäure neutrale und saure Salze, die beide in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie besitzen die merkwürdige Eigenschaft, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid in nicht unbedeutenden Mengen zu lösen, so daß selbst aus einer alkoholischen Lösung der Kali- und Ammoniaksalze der Bernsteinsäure keine vollständige Fällung der Basen durch Platinchlorid bewirkt werden kann. Auch eine alkoholische Lösung der Bernsteinsäure vermag Ammoniumplatinchlorid in solcher Menge aufzulösen, daß die Flüssigkeit eine gelbe Farbe davon annimmt. Unter sich gehen die bernsteinsauren Alkalien keine Verbindung zu Doppelsalzen ein. Die alkalischen Erden geben mit der Bernsteinsäure nur neutrale Salze. Die Bittererde bildet mit Bernsteinsäure und Kali ein Doppelsalz. Mit den schweren Metalloxyden erzeugt die Bernsteinsäure nur neutrale und basische Verbindungen. Man nimmt an, daß die Bernsteinsäure aus einem eigenthümlichen Radical, dem Succinyl, und Sauerstoff zusammengesetzt sey. Das Succinyl hat noch nicht isolirt dargestellt werden können, läßt sich auch nicht vom Sauerstoff auf Schwefel oder auf Salzbilder übertragen.

Das durch Behandlung des Bernsteinäthers mit Ätzammoniak sich bildende Succinamid (s. oben S. 65) = $C_4 H_4 O_2 + N_2 H_4$ ist ein Haufwerk von glänzendweißen, körnigen Krystallen, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, aus letzterer Lösung in weißen harten Krystallen krystallisirend. Bisuccinamid (von D'Arcet früher Succinamid genannt), ist diejenige Verbindung, welche sich bildet, wenn man wasserfreie Bernsteinsäure mit trocknem Ammoniakgas zusammenbringt. Es ist ein weißer, krystallisirbarer, in Wasser löslicher Körper, welcher durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Bernsteinsäure zerfällt. Er ist zusammengesetzt aus $C_8 H_6 O_4 + N_2 H_4$. Von der wasserfreien Bernsteinsäure haben sich daher die Elemente von 1 Atom Wasser und 1 Atom Sauerstoff, sowie von dem Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff getrennt.

Acidum tartaricum. Weinsteinsäure. Formel der wasser-

Digitized by Google

freien Säure $C_4 H_4 O_5$. Wird Weinsäure mit Blei- oder Mangansuperoxyd zusammengerieben, so verwandelt sie sich bei Vorhandenseyn von Wasser in Ameisensäure und Kohlensäure. Je nach der Menge des angewandten Superoxyds entsteht entweder blos ameisensaures Salz unter Entwicklung von Kohlensäure, oder ameisensaures und kohlensaures Salz, und bei Überschuß von Weinsteinsäure weinsteinsaures Salz unter Abscheidung von Ameisensäure und Kohlensäure. Wird Weinsteinsäure mit einer kleinen Quantität Vitriolöl erwärmt, so entweicht unter Schwärzung der Säure ein Gemenge von Kohlenoxydgas, kohlensaurem und schwefligsaurem Gas. Wird die Weinsteinsäure aber mit einer großen Menge Vitriolöl oder besser mit rauchendem vorsichtig erhitzt, so findet keine Schwärzung der Saure statt, und es entwickelt sich bis gegen das Ende der Operation Kohlenoxydgas und schwefligsaures Gas im Verhältniß wie 4 : 1, ohne Bildung von Kohlensäure; erst zuletzt erscheint Kohlensäure; aber in demselben Verhältniß, als diese gebildet wird, vermehrt sich die Menge der schwefligen Säure; es ist daher anzunehmen, daß die Kohlensäure das Produkt der Oxydation des Kohlenoxyds ist auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure. Man sieht die Weinsteinsäure als aus einem eigenthümlichen Radikal und Sauerstoff bestehend an. Das Radikal ist mit dem Namen Tartryl bezeichnet worden, abgeleitet von Tartarus, dem lateinischen Namen des Weinsteins, daher auch die Weinsteinsäure den systematischen Namen Tartrylsäure erhalten hat. Das Tartryl ist nur in Verbindung mit Sauerstoff bekannt, und konnte bis jetzt weder auf Chlor, noch auf Schwefel übertragen werden. Es ist aus 4 Atom Kohlenstoff und 4 Atom Wasserstoff zusammengesetzt, ist also mit dem Succinyl isomer.

Alkohol. Zur Weingährung. Die stickstoffhaltige Substanz in den Galläpfeln, welche die Umwandlung des Gerbstoffs in Gallusäure bewirkt, kann auch den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zersetzen. Nach Laroque ist ein Gemenge von 1 Thl. Galläpfel, 4 Thl. Zucker und 7 Thl. Wasser das passendste Verhältniß bei einer Temperatur von 18—20°, um die Gährung einzuleiten. Neuere Versuche über die Weingährung wurden von Th. v. Saussure angestellt (Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX. 355). Er gelangte zu folgenden Hauptresultaten:

1) Bestätigte sich die bekannte Erfahrung, daß zur Einleitung der Gährung eine kleine Menge Sauerstoff nöthig ist. 2) Ist die Gährung im Gange, so muß die Luft sorgfältig abgehalten werden. Kommt sehr viel Sauerstoff mit dem Most in Berührung, so tritt entweder gar keine Gährung ein, oder, wenn sie erfolgt, so wird doch viel weniger Alkohol gebildet, als dem vorhanden gewesenen Zucker entspricht. Zugleich entsteht eine große Menge Säure. 3) Nach Döbereiner soll auch Kohlensäure die Gährung veranlassen. Saussure fand dies nicht bestätigt. Sie hindert indessen, dem an der Luft ausgepreßten Moste beigemischt, die Gährung nicht, verlangsamt sie aber; sie wird beschleunigt, wenn man das Gas austreibt. Mitscherlich hat ebenfalls über die Weingährung neue Ansichten in dem Monats-

Digitized by Google

berichte der königl. preußischen Academie der Wissenschaften 1841 392 mitgetheilt, auf die ich verweise.

Alkohol. Bei einer Kälte von 9° gleicht der Alkohol dem geschmolzenen Wachs, ohne jedoch zu erstarren; Spiritus von 0,820 spec. Gewicht gefriert bei dieser Temperatur leicht. Mitscherl brachte durch feste Kohlensäure und Äther diese Kälte hervor (Annal. der Chem. u. Pharm. S. 356). Connel (Ed. u. M. Journal XXV. 279) hat dargethan, daß bei kräftiger voltaischer Einwirkung das Hydratwasser des absoluten Alkohols zersetzt wird, daß der Wasserstoff an den negativen Pol und der Sauerstoff an den positiven Pol geht, und daselbst Oxydation bewirkt.

Absoluter Alkohol. Bei Darstellung desselben mittelst Ätzkalks ist es nach Nölle vortheilhaft, das Gemisch von 63 Pfund Ätzkalk und 18 Maas Alcohol von 80° Richt. vor Beginn der Destillation erst 1—2 Tage im verschlossenen Destillirapparate stehen zu lassen. Nur die ersten 6 übergehenden Unzen sind dann etwas verdünnt, alles Nachfolgende wasserfrei. Der Kalkgeruch wird durch Rectifikation über etwas Holzkohlenpulver und ein wenig Weinsteinsäure leicht weggenommen.

Aether chloricus. Chloräther. Es ist bereits oben S. 267 bei Beschreibung der Chlornaphtha erwähnt worden, daß verschiedenartige Produkte durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol entstehen. Ein derartiges Produkt, welches Soubeiran im pharmaceutischen Centralblatt 1833 S. 135 beschrieben hat, ist seitdem in den Arzneischatz aufgenommen worden. Zu dessen Darstellung gibt derselbe folgende Vorschrift: In eine Retorte, die wenigstens 3—4 Litres faßt, bringt man ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol von 33° B. und 30—32 Thln. ganz concentrirter Chlorkalkauflösung (1 Thl. fester Chlorkalk in 5 Thln. Wasser; — die Auflösung muß klar sein oder wenigstens nur wenig Kalk suspendirt enthalten, sonst bläht sich das Gemisch bei der Destillation sehr auf; —), setzt diese Retorte in den Arbeitsort eines Reverberirofens, und fügt eine, während der ganzen Dauer der Operation kalt zu erhaltende Vorlage an. Man gibt dann Feuer unter die Retorte, es aber sogleich zurückziehend, sowie die Flüssigkeit ins Sieden zu kommen anfängt. Die Destillation von selbst, ohne Anwendung äußerer Wärme vor sich gehend, ist beendigt, wenn keine ätherartige Flüssigkeit mehr übergeht. Es entwickelt sich dabei nicht die geringste Spur Kohlensäure, aber stets etwas Chlor. In der Vorlage befinden sich 2 unterschiedene Schichten. Die schwerere ist der Äther, die leichtere eine Auflösung desselben in verdünntem Alkohol. Man schüttelt das Ganze mit Quecksilber, um vorhandenes Chlor zu absorbiren, bringt es in eine Retorte und rectifizirt es im Marienbad. Das Destillat ist der Äther, auf den noch eine mit Alkohol verdünnte ätherhaltige Flüssigkeit schwimmt, die zu einer neuen Rectifikation aufbewahrt werden kann. Dem erhaltenen Äther entzieht man durch wiederholtes Schütteln mit Wasser den wenigen, noch zurückgehaltenen Alkohol, behandelt dann den Äther mit Chlorcalcium und rectifizirt ihn nochmals bei einer Temperatur von 50° R.

Digitized by Google

Dieser Chloräther ist eine ganz wasserklare, farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, angenehmem Geruch und sehr erhitzendem, zugleich süßem Geschmack. Auch das Einathmen seiner Dämpfe bringt im Schlunde eine sehr starke, süße Empfindung hervor. Er ist schwerer als Wasser, siedet bei 56°, läßt sich für sich allein nicht an der Luft verbrennen. Wasser, nur wenig von dem Äther auflösend, nimmt den süßen Geschmack desselben an. In Alkohol ist er in allen Verhältnissen löslich. Ist der Alkohol nicht sehr concentrirt und wird ein gehöriges Verhältniß des Äthers darin aufgelöst, so erhält man eine sehr angenehme, süße und aromatische Flüssigkeit. Läßt man seinen Dampf in die Flamme einer Alkohollampe gehen, so verbrennt er unter Verbreitung vielen Rauchs. Er läßt sich auch entzünden, wenn er mit seinem gleichen Volumen Alkohol gemengt ist, wo er, einen schwarzen und dicken Rauch verbreitend, einen salzsäurehaltigen Ruß absetzt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel C, H2, Cl2 ausgedrückt. Dieser Chloräther ist eines der feinsten und lieblichsten Belebungsmittel, das weit besser und sicherer als der Salz- und Schwefeläther wirkt.

Ammoniacum. Eine reichliche Bildung von Ammoniak bemerkte Reiset (Journ. de Pharm. et de Chim. II. 257), als er ein Gemenge von Wasserstoffgas und Stickoxydgas über erhitztes Eisenoxyd, das in einem Rohre befindlich war, leitete. Die Entwicklung des Ammoniaks war so reichlich, daß mit dem, was sich in der Zeit von einer ½ Stunde bildete, 25 Gram. rauchender Salzsäure gesättigt werden konnten.

Angelicasäure. Buchner jun. stellte diese Säure auf folgende Weise dar (s. B. Repert. 26 S. 162): Angelicawurzel wird mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdunstet. Es bilden sich 2 Schichten; die obere, den sogenannten Angelicabalsam darstellend, wird mit Ätzlauge in einer Retorte so lange erwärmt, bis sich mit den Wasserdämpfen kein ätherisches Öl mehr verflüchtigt, wobei sich aus der rückständigen alkalischen Flüssigkeit eine wachsartige Substanz, und nach dem Verdunsten kleine Krystalle von Angelicin ausscheiden. Sie wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher angelicasaures Kali sowie Angelicin-Kali auflöst. Man leitet in diese Lösung kohlensaures Gas, welches letztere Verbindung zerlegt, verdunstet die von dem ausgeschiedenen kohlensauren Salz getrennte Flüssigkeit, behandelt den Rückstand mit Äther, welcher das Angelicin auflöst und destillirt das zurückgebliebene angelicasaure Kali mit verdünnter Schwefelsäure. Die Angelicasäure geht theils in wässeriger Auflösung, theils in ölähnlichen Tropfen auf derselben schwimmend über. Durch Sättigung des Destillats mit Kali, Abdampfen und abermalige Destillation des Kalisalzes mit starker wässeriger Phosphorsäure, kann sie in ganz reinem Zustande erhalten werden. Die Angelicasäure, anfangs ölartig und auf dem Wasser schwimmend, sich auch darin zum Theil lösend, geht nach einiger Zeit aus diesem amorphen Zustande in den krystallisirten über. Ohne etwas aufzunehmen oder etwas abzugeben, wird sie bei einigen Graden über 0 nicht nur fest, sondern sie zerfällt auch in eine Menge theils einzelner,

Digitized by Google

theils um eine gemeinschaftliche Are unter einem bestimmten Winkel federartig angelegter, großer, gestreifter Prismen, welche bei erhöhter Wärme wieder schmelzen und öligflüssig werden. Der Geruch der Angelicasäure ist dem der Baldriansäure ähnlich, zugleich an den der Essigsäure erinnernd, der Geschmack sehr sauer und zugleich brennend, wie jener der eisartigen Essigsäure. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet die Angelicasäure auflösliche Verbindungen. Dieselben geben mit Eisenchlorid einen fleischfarbigen, im Wasser unlöslichen Niederschlag, ähnlich dem benzoesauren Eisenoxyd, und mit Silber und Bleilösungen weiße Niederschläge, welche sich in viel Wasser wieder vollständig lösen. Aus der Silberverbindung scheidet sich nach einiger Zeit metallisches Silber aus. Kupferlösung bewirkt eine blaulichweiße Trübung, welche bei größerer Verdünnung wieder verschwindet. Salpetersaures Queckſilberoxydul bewirkt einen weißen Niederschlag, welcher schnell grau wird. Sublimat wird nicht gefällt. Durch bloße Destillation der Wurzel mit Wasser kann die Angelicasäure nicht erhalten werden, denn das wässerige Destillat enthält bloß ein neutrales ätherisches Öl.

Angelicin. Die Darstellung des Angelicin ist mit jener der Angelicasäure im vorigen Artikel angegeben worden. Durch Wiederauflösen in Alkohol und Umkryſtalliſiren kann es rein und weiß erhalten werden. In Wasser ist es unlöslich, aber auflöslich in Äther, aus letzterer Auflösung sich theils als feine Prismen, theils als amorphe Masse ausscheidend. Mit Ätzlauge gekocht, löst es sich in geringer Menge darin auf; durch hineingeleitetes kohlensaures Gas, sowie durch andere Säuren wird es wieder daraus in weißen Flocken gefällt. Das Angelicin, anfangs einen unbedeutenden Geschmack besitzend, entwickelt später einen gewürzhaft brennenden. In einem Platinlöffel erhitzt, verbrennt es mit rußender Flamme, eine nur geringe Spur von Asche hinterlassend.

Angelica-Bitterstoff. Derselbe findet sich in dem in Wasser löslichen Theile des mit Alkohol bereiteten Angelicaextracts, aus welchem der krystallisirbare Zucker durch Krystallisation ausgeschieden ist. Die Äpfelsäure und der Eisen grünende Gerbestoff können daraus durch Bleiessig gefällt werden; wird die vom gelblichen Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuß befreit, abgedampft und die Masse mit starkem Alkohol behandelt, so löst diese den Bitterstoff nebst etwas Schleimzucker, der sich nicht vollständig entfernen läßt, auf. Zur Trockne gebracht, stellt der Angelica-Bitterstoff eine amorphe, gelbliche und durchscheinende Masse dar, von starkem und andauernd bitterem, zugleich aber auch süßlichem Geschmack. Er zieht nach und nach Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther auf.

Antimonium. Das Antimonoxyd, welches man jetzt häufig statt des Bleiweißes zur Herstellung weißer Ölfarbe anwendet, läßt sich nach Ruolz (pharmac. Centralblatt 1844 S. 31) im Großen aus dem gewöhnlichen käuflichen Schwefelantimon dadurch darstellen, daß man das zerkleinerte Erz

Digitized by Google

auf den Boden eines geschlossenen, ringsum mit Feuerzügen umgebenen, vorn mit einer Öffnung versehenen, hinten mit Condensationskammern und zuletzt mit einem gut ziehenden Kamin verbundenen Ofen bringt und daselbst erhitzt, während man auf eine heiße Platte am Eingang stets Wasser tropft. Die Wasserdämpfe, das Schwefelantimon in schweflige Säure und Antimonoxyd zersetzend, entweichen mit ersterer, während sich letzteres in den Condensationskammern als weißes Sublimat ansetzt. Überhaupt lassen sich nach Rousseau Schwefelmetalle durch mit Wasserdampf gesättigte Luft vortheilhaft zerlegen, man behält die vollständig entschwefelten Oxyde zurück und kann die schweflige Säure in Bleikammern zu Schwefelsäure verbrennen.

Apiin. Aus der frischen Petersilie erhielt Braconnot durch Auskochen mit Wasser, nachdem der Absud noch siedend heiß durch Leinwand geseiht war, beim Erkalten desselben eine durchsichtige gallertartige Masse, der Pectinsäure ähnlich, die nach dem Auswaschen mit Wasser farb- und geschmacklos erschien. Sie hat den Namen Apiin erhalten. Nach dem Auspressen, Trocknen und Pulvern hatte es eine gelblich weiße Farbe angenommen. In der Hitze schmilzt es, bläht sich auf und verkohlt. In der trocknen Destillation liefert es ein saures Wasser. In kaltem Wasser ist es unlöslich, siedendes löst es mit Leichtigkeit auf; die gelbe Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse. Schwefelsaures Eisenoxydul färbt die siedend heiße Auflösung intensiv blutroth. Siedender Alkohol löst das Apiin ebenfalls auf, die Auflösung gesteht beim Erkalten ebenfalls zu einer durchsichtigen Gallerte. In verdünnten Alkalien und Kalkwasser ist es leicht löslich. Säuren scheiden es daraus in gallertartigem Zustande ab. Säuren wirken zerlegend auf das Apiin ein, indem sie seinen Zustand modificiren und ihm die gallertartige Beschaffenheit nehmen. Das Apiin scheint gewissermassen zwischen Gummi und Harz zu stehen; es enthält keinen Stickstoff.

Apirin. Ist in dem Samen von Vitex Agnus castus enthalten. Es wird durch Ausziehung der Kerne mit Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags erhalten. Es ist weiß, geruchlos, etwas stechend schmeckend und in Wasser schwer löslich, die Lösung, sich beim Erhitzen trübend, reagirt deutlich alkalisch. Säuren lösen es leicht auf und beim Erhitzen der gesättigten Lösungen scheidet sich das entstandene Salz aus.

Aqua florum Aurantii. Dieses Wasser kommt öfters metallhaltig im Handel vor. Die Säure, vermittelst deren das Metall aus den zur Aufbewahrung und Versendung dienenden kupfernen, bleiernen u. s. w. Gefäßen in das Wasser übergeführt wird, ist nach Journeil Essigsäure (Buchn. Repert. XXXII. S. 122).

Aqua Laurocerasi. Es ist oben S. 115 der Erfahrung Trautweins Erwähnung geschehen, daß die Kirschlorbeerblätter in heißen trocknen Sommern mehr ätherisches Öl, aber weniger Blausäure enthalten als in mehr feuchten und kühlen Jahrgängen. Auch Bischoff machte schon früher

Digitized by Google

(pharmac. Centralblatt 1841 S. 889) die Erfahrung von dem ungleichen Gehalt der Kirschlorbeerblätter an Blausäure in verschiedenen Jahren. Da nun in trocknen heißen Sommern, in welchen die Bildung des ätherischen Öles in Prunus laurocerasus ungewöhnlich begünstiget und der Blausäuregehalt sehr vermindert wird, und da in kühlen nassen Sommern das Gegentheil stattfindet, so kann auch das officinelle Kirschlorbeerwasser nicht immer und überall von ganz gleichem Gehalt vorräthig seyn. Karl Buchner hat diesem Gegenstande ausführliche Versuche gewidmet, welche in dem durch nasse und kühle Witterung so ausgezeichneten Sommer 1843 angestellt wurden. Aus diesen ergab sich ebenfalls, daß warmes und trocknes Wetter den Gehalt der Kirschlorbeerblätter an Öl vermehrt, den an Blausäure aber vermindert, und daß der Erfolg in nassen und kühlen Sommern umgekehrt ist, daher die Stärke des Wassers nach den Jahrgängen von den verschiedenen Climaten variiren muß. Das stärkste Destillat geben die jungen, noch hellgrünen Blätter. Durch das Trocknen verlieren die Blätter den Blausäuregehalt größtentheils. Die frischen Rinden geben weniger Blausäure als die Blätter, überhaupt scheinen die Theile des Kirschlorbeerbaums um so weniger Blausäure zu liefern, je länger sie bereits im Vegetationsprocesse sind. Da die blausäurehaltigen Wasser mit der Zeit etwas schwächer werden, selbst bei der besten Aufbewahrung, so muß man es auf den Blausäuregehalt prüfen und den Verlust durch officinelle Blausäure ersetzen, was sehr leicht geschehen kann, da für jede Pharmacopöe bekannt ist, wie viel officinelle Blausäure 1 Gran Cyansilber entspricht. Allen Übelständen würde vorgebeugt, wenn das Bittermandelwasser aus 12 Unzen destillirtem Wasser, ½ Drachme ätherischen Bittermandelöls und der erforderlichen Menge Blausäure bereitet würde. Auch für das Kirschlorbeerwasser würde dieser Vorschlag ausgeführt werden dürfen und zwar so, daß man 12 Unzen destillirtes Wasser mit ½ Drachme käuflichem Kirschlorbeeröl und ⅔ von der für Nachahmung des Bittermandelwassers erforderlichen Blausäuremenge versetzt. Die Prüfung des officinellen Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers auf ihren Blausäuregehalt geschieht am besten mit Kali und Eisenvitriol; wenn auch das Resultat dabei weniger scharf ist als mit Silbersolution, so läßt doch das blaue Cyaneisen keine Täuschung oder Verwechslung mit einem andern Körper zu, wie dieses beim Cyansilber der Fall ist, wenn das Destillat mit Salmiak oder Kochsalz zufällig verunreiniget ist. Zu einer ganz genauen, quantitativen Bestimmung des Cyans verdient dagegen die Silbersolution den Vorzug, wenn kein Chlor im Spiele ist, weil das Cyansilber stets dieselbe Zusammensetzung behauptet, wogegen eine Eisenvitriolsolution bald mehr, bald weniger Oxyd neben Oxydul enthält, mithin ein Cyanürcyanid gibt, dessen Cyangehalt nicht immer gleich ist. Noch macht Hänle darauf aufmerksam, daß bei der Destillation des Bittermandel- und Kirschlorbeerwassers die flüchtige Blausäure immer früher in die Vorlage übergeht, als das weniger flüchtige ätherische Öl, daß es daher nothwendig ist, bei der Darstellung dieser Präparate auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen

Digitized by Google

und das Destillat abzunehmen, sobald die Hälfte oder 2 Dritttheile der vorgeschriebenen Menge überdestillirt ist, solches zu prüfen und es dann mit dem später erhaltenen Wasser so viel zu verdünnen, als nach der Berechnung nothwendig ist, um in dem Präparat den vorschriftsmäßigen Gehalt an Blausäure zu haben. Übrigens ist bei der Destillation dieser Wasser die Anwendung einer gewöhnlichen Destillirblase dem Beindorfischen Apparat vorzuziehen, da ein aus letzterem destillirtes Wasser in der Regel weniger Blausäuregehalt und ätherisches Öl besitzt als verlangt wird, was theils von den vielen Fugen des genannten Apparats und theils von der zu niedrigen Temperatur, welche derselbe gewährt, herrührt.

Arsenicum. Zur Reduktion arsenigsaurer und arsenikſaurer Salze, besonders einiger, welche schwere Metalle zur Base haben und deren Reduktion mit den gewöhnlichen Desorydationsmitteln nur schwierig gelingt, ist das Cyankalium von ausgezeichneter Brauchbarkeit. Man wahlt bei Versuchen in größerem Maßstabe Röhrchen, welche unten rund geblasen sind, schüttelt das zu reducirende Salz, z. B. arsenikſaures Silber, hinein, wirft ein Stückchen Cyankalium darüber, entfernt durch gelindes Erwärmen von unten nach oben erst alle Feuchtigkeit aus dem Röhrchen, erhitzt alsdann das Cyankalium zum Schmelzen und läßt es auf die Probe einwirken. Die Desorydation erfolgt lebhaft und unter Feuererscheinung, daher man von außen jetzt nicht viel Wärme zuzuführen braucht. Bis zu diesem Zeitpunct zeigt sich gewöhnlich noch kein Arsenanflug, erhitzt man aber jetzt die schmelzende Masse etwas stärker, so sublimirt das Arsen nach einiger Zeit vollständig, und da die Masse weder spritzt noch die Röhre beim Einfüllen verunreinigt werden kann, so erhält man Spiegel von ausgezeichneter Schönheit. Um ganz kleine Mengen einer Arsenikverbindung zu reduciren, wendet man eine völlig trockne Mischung von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an und überschüttet die Probe, welche in ein unten zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen gebracht wird, mit etwa der sechsfachen Quantität derselben. Auch aus Schwefelarsen läßt sich durch Zusammenschmelzen mit Cyankalium der Arsengehalt vollständig sublimiren. Mehrere arsenigsaure und arsenikſaure Metallsalze werden beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium in der Art reducirt, daß sich feuerbeständige Arsenikmetalle bilden (z. B. arsenikſaures Eisenoryd). Man erhält aus diesen keine Arsenspiegel, was wohl zu beobachten ist (S. Fresenius Anleitung z. qualitat. chem. Analyse S. 61).

Asparagin. Die Bereitung des Asparagin ist im 1. B. S. 664 beschrieben worden, es wird aber leichter erhalten, wenn man die zerschnittenen Eibischwurzeln mit einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, die Flüssigkeit klar abseiht, den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt und das Filtrat zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet. Nach 3—4 Tagen scheiden sich daraus körnige, wie Sand anzufühlende Krystalle von Asparagin ab, die man durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren reinigt. Durch die

Digitized by Google

Einwirkung von Säuren und Alkalien wird es in der Wärme in Ammoniak und Asparaginsäure zerlegt. Die Asparaginsäure, welche ebenfalls im 1. B. S. 666 beschrieben worden ist, wird am einfachsten durch Kochen des Asparagins mit Kalilauge gebildet, wenn es so lange fortgesetzt wird, bis man keine Entwicklung von Ammoniak mehr bemerkt. Es entsteht asparaginsaures Kali, aus dem sich beim Übersättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne die Asparaginsäure abscheidet; sie bleibt rein zurück, wenn der trockne Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Bei anhaltendem Sieden mit starker Salzsäure, sowie beim Erhitzen in starker Kalilauge wird sie in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche Säure zersetzt.

Assamar. Reichenbach (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX. S. 1) bezeichnet mit diesem Namen denjenigen Stoff, welcher die Ursache des beim Rösten organischer Körper sich entwickelnden bitteren Geschmacks ist, welcher also in den sehr braunen Rinden des Brodes, des Bratens, in dem braunen gedörrten Malze, im angebrannten Zucker u. s. w. vorkommt und daher täglich von allen Menschen genossen wird. In sehr reichlicher Menge findet sich das Assamar im gerösteten Kaffee und allen gerösteten Kaffeesurrogaten ohne Ausnahme; es bildet sich stets bei Decoct- und Extractbereitung, wenn die Flüssigkeiten am Boden des Gefäßes anbrennen, beim Backen, Kochen u. s. w. unter den mannigfaltigsten Umständen. Das Feucht- und Weltwerden ursprünglich ganz scharf gebackener Brodrinden u. s. w. hat seinen Grund in der hygroscopischen Eigenschaft des Assamars, welches selbst dem Alkohol Wasser zu entziehen vermag. Es hat seine großen Schwierigkeiten, diesen Stoff rein zu erhalten, da derselbe unkrystallisirbar, undestillirbar, sehr indifferent, dabei aber hygroscopisch und leicht zersetzbar ist, ferner auch aus den Körpern, aus denen er entsteht, immer merkliche Spuren von Kalk mit sich nimmt, die ihm hartnäckig anhängen.

Das Assamar läßt sich aus fast allen pflanzlichen und thierischen Substanzen, die man an der Luft auf einem Bleche bis zur schwarzbraunen Farbe röstet und nach dem Erkalten pulverisirt durch wiederholte Behandlung mit eiskaltem absolutem Alkohol in verschlossenen Gefäßen ausziehen. Am besten bedient man sich hierzu des ungesalzenen, in Scheiben zerschnittenen, gerösteten und pulverisirten Weizenbrodes, das man so lange röstet, bis die stärkste Bitterkeit eingetreten ist. Man zieht dasselbe hierauf mit kaltem absolutem Alkohol aus oder bereitet auch zuerst damit einen wässerigen Auszug, den man abdampft, das Extract mit verdünntem Alkohol auszieht, den Auszug wieder verdampft und nun dieses Extract erst mit absolutem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung von weingelber Farbe wird bis zur Syrupdicke destillirt. Dem Rückstand setzt man ein wenig Wasser zu, destillirt den Alkohol vollends ab und läßt den wässerigen Syrup erkalten. Das sich dabei abscheidende Fett nimmt man durch Äther weg und neutralisirt die schwach saure Flüssigkeit vorsichtig mit Kalkmilch, wobei ein brauner flockiger Niederschlag entsteht. Man setzt nun kleine Mengen absoluten Alkohol zu, so lange, bis beim jedesmaligen Erhitzen der entstandene milchige Niederschlag

Digitized by Google

wieder verschwunden ist, und läßt ruhig erkalten. Von dem sich jetzt wieder bildenden Niederschlag wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol abgewaschen, und eben so der in der Retorte gebliebene weiße Rückstand mit Wasser weggewaschen. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun wieder abdestillirt und der Syrup mit Alkohol, ganz wie oben angegeben, behandelt, welches Verfahren man so lange wiederholt, bis die Lösung bei der letzten Abkühlung nichts mehr absetzt. Nun setzt man wasserfreien Äther zu, welcher Trübung und einen zähen Niederschlag bewirkt, welcher, so lange er von süßem Geschmack und in kaltem absolutem Alkohol unlöslich ist, beseitigt wird, worauf man von Neuem Äther zusetzt, bis sich ein rein bitterer Niederschlag bildet.

Jetzt destillirt man das Gemenge ab und dampft die rückständige wässerige Lösung von Assamar in kleinen Mengen ein, dabei starke Hitze und Luftzutritt sorgfältig vermeidend, um eine Zersetzung möglichst zu verhüten.

Das Assamar ist gummiartig, fest, gelblich, sehr spröde, von muschligem, glasglänzendem Bruche; rein bitterem, angenehmem Geschmack; sehr schwachem, etwas aromatischem Geruche. Es schmilzt in der Wärme und wird in stärkerer Hitze, brennbare Dämpfe entwickelnd und Kohlen hinterlassend, vollständig zersetzt. An der Luft zieht es rasch Wasser an, und zerfließt in wasserhaltigem Alkohol, diesem Wasser entziehend. Es löst sich in jeder Menge in Wasser auf; wird die Auflösung an der Luft erhitzt, so verdunkelt sich die Farbe allmählig, der bittere Geschmack nimmt ab und an der Stelle des Assamar findet sich nur noch eine durch Alkohol fällbare Substanz. Alkohol von 0,83 löst es in der Kälte wenig, reichlich in der Wärme. Absoluter Alkohol wirkt besonders in der Siedhitze lösend. Äther wirkt gar nicht auflösend, daher das Assamar aus der alkoholischen Lösung um so vollständiger von demselben gefällt wird, je wasserfreier die Lösung und der Äther ist. Die Lösungen des Assamars sind neutral, sie werden durch Salpetersäure entfärbt, ohne Bildung von Kleesäure oder Schleimsäure. Nur im unreinen Zustande werden sie durch Alkalien verdunkelt und von Kalk braun gefällt.

Aurum. Gold. Zur Darstellung chemisch reinen Goldes empfiehlt Levol die Chlorgoldauflösung mit Antimonchlorür zu reduciren (s. Centralblatt 1844 S. 154), indem bei Anwendung des Eisenvitriols das in der Goldauflösung vorhandene Silber ebenfalls reducirt wird. Man löst das käufliche Gold in einem Gemenge von 4 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure auf, filtrirt das Chlorsilber ab und versetzt das Filtrat mit einer wässerigen Lösung von Antimonchlorür, der so viel Salzsäure zugesetzt ist, daß beim Vermischen der Lösungen keine Trübung entsteht. Sollte sich doch eine weiße Trübung bilden, so löst man sie durch Zusatz von Salzsäure wieder auf. Auf 100 Thle. Gold nimmt man 200 Thle. Antimonchlorür. Die Reduktion ist, besonders unter Anwendung gelinder Wärme, in einigen Stunden beendigt. Man filtrirt das Gold ab, wäscht es erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und schmilzt es mit etwas Salpeter und Borax im Tiegel

Digitized by Google

zuſammen. Die Mutterlaugen, welche nun Antimonchlorid enthalten, können durch Kochen mit metalliſchem Antimon wieder zu Chlorür reducirt und dann von Neuem benutzt werden. Die Oxalſäure fällt zwar aus der Goldauflöſung ebenfalls ſehr reines Gold, aber der Reduktionsproceß dauert lange, wenn die Goldauflöſung ſehr ſauer war, es finden leicht Verluſte durch ſtürmiſche Gasentwicklung ſtatt und man muß, wegen der Schwerauflöslichkeit der Oxalſäure, ſehr große Gefäße anwenden.

Bebeerin. Alkaloide der Bebeerubaumrinde. Die Bebeerubaumrinde iſt ſeit 1834 als ein Fiebermittel in Gebrauch gekommen. Sie enthält 2 Alkaloide, von denen das eine den Namen Bebeerin, das andre den Namen Sipeerin erhalten hat. Zur Darſtellung derſelben wird die Rinde mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer ausgezogen, abgedampft und nach dem Erkalten, wobei ſich eine hellbraune, gerbſtoffartige Subſtanz und Gyps abſetzt, filtrirt und mit Ammoniak präcipitirt. Der Niederſchlag wird auf einem Filter ausgewaſchen, wobei er eine faſt ſchwarze Farbe annimmt, getrocknet, dann in Waſſer vertheilt, Schwefelſäure in geringem Überſchuſſe zugeſetzt und die Flüſſigkeit mit Thierkohle behandelt. Aus dieſer hellgelben, ſtark bitter ſchmeckenden Flüſſigkeit wird durch Ammoniak das Alkaloid als ein ſelbſt beim Waſchen und Trocknen faſt weiß bleibendes Hydrat gefällt. Dieſes Hydrat löſt ſich mit Zurücklaſſung weniger Flocken mit gelber Farbe in Alkohol auf. Die Auflöſung, alkaliſch reagirend und intenſiv bitter ſchmeckend, gibt beim Verdampfen eine harzartige, ſtellenweis hellgelb und braun gefärbte Maſſe, welche durch waſſer- und alkoholfreien Äther in eine, den größten Theil bildende, lösliche, und eine unlösliche Subſtanz getrennt wird. Die ätheriſche Löſung gibt beim Verdampfen ein alkaliſches Harz, welches auch nach Wiederauflöſung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle nur als amorphes kanariengelbes Pulver oder in dünnen und durchſichtigen gelben Schichten erhalten werden kann. Das in Äther ungelöſte ſtellt ſich, in Alkohol gelöſt und mit Thierkohle behandelt, unter der Form rothbrauner, glänzender, alkaliſcher Schuppen dar. Das in Äther lösliche Alkaloid iſt dasjenige, welches mit dem Namen Bebeerin bezeichnet wurde; dagegen iſt das in Äther unlösliche dasjenige, welches den Namen Sipeerin bekommen hat.

Ähnliche Reſultate wurden mit dem Saamen erhalten, nur muß derſelbe, da er Stärke enthält, mit kaltem Waſſer ausgezogen werden. Der colirte Auszug wird concentrirt, wobei ſich Eiweiß und Gerbeſtoff ausſcheidet und nach dem Erkalten und nochmaligen Filtriren mit Ammoniak präcipitirt. Der Niederſchlag von blaßröthlicher Farbe wird, ſo lange er noch feucht iſt, mit Kalilauge, welche die Alkaloide beinahe weiß zurückläßt, dann mit Alkohol und Äther auf die oben angegebene Weiſe behandelt. Das Bebeerin beſitzt einen ſtarken und nachhaltig bitteren Geſchmack mit einem geringen harzartigen Beigeſchmack und entwickelt, wenn man es in ſchwefelſäurehaltigem Waſſer auflöſt, einen eigenthümlichen Geruch. In Waſſer iſt es nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol; Äther nimmt den

Digitized by Google

13ten Theil seines Gewichtes auf. Die alkoholische Lösung besitzt eine stark alkalische Reaktion auf geröthetes Lakmuspapier. Eine Verbindung von Salzsäuregas und Bebeerin erfolgt sehr schnell und ohne Schmelzung; sie löst sich mit gelber Farbe in Wasser und wird beim Abdampfen der Lösung in gelben durchsichtigen Schuppen erhalten. Ebenso löslich ist das schwefelsaure Salz, es hat eine hellgelbe Farbe und ein glänzendes Ansehen wie die Salzsäureverbindung; beide sind stark und nachhaltig bitter mit adstringirendem Beigeschmack. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird das Bebeerin in eine gelbe, pulverförmige Substanz verwandelt, die der Picrinsalpetersäure ähnlich ist.

Das Sipeerin bleibt beim Verdampfen seiner alkoholischen Lösung als eine dunkelrothbraune, durchsichtige, harzartige Masse zurück, welche beim Ablösen von der Schale dünne Schuppen bildet, ohne das geringste Zeichen von Krystallisation. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig aber in Wasser. Das Sipeerin verbindet sich mit den Säuren, diese neutralisirend; es entstehen Salze von olivenbrauner Farbe, welche sich, wie die Bebeerinsalze, in dünnen glänzenden Schuppen von der Schale lösen, die man für Krystalle halten könnte.

In dem Saamen ist auch eine organische Säure, die Bebeerinsäure, enthalten. Sie läßt sich darstellen, wenn man zu der concentrirten Mutterlauge, woraus sich die Alkaloide abgeschieden haben, salpetersauren Baryt setzt, den Niederschlag mit kaltem Wasser abspühlt, ihn dann in heißem destillirtem Wasser auflöst und bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens abdampft. Die sich abscheidenden Krystalle werden einige Mal umkrystallisirt und das jetzt beinahe farblose Barytsalz durch Schwefelsäure zerlegt. Oder man zersetzt das Barytsalz durch essigsaures Bleioxyd und scheidet aus dem Niederschlag die Säure durch Schwefelwasserstoff aus. Die Flüssigkeit wird hierauf zur Syrupsdicke verdunstet und dann zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt. Durch Auflösen in Äther und nochmaliges Abdampfen in leerem Raume wird die Säure in Gestalt einer weißen, krystallinischen Masse erhalten. Die Bebeerinsäure zerfließt sehr schnell zu einer syrupartigen Flüssigkeit, schmilzt einige Grad über 200 und sublimirt in nadelförmigen Büscheln. Ihr Kali- und Natrumsalz ist zerfließlich und auflöslich in Alkohol. Die Erdsalze sind aber nur wenig in Wasser löslich.

Der Gerbstoff der Bebeerurinde kommt in seinen allgemeinen Eigenschaften dem Chinagerbstoff gleich, gleich diesem mit Eisenoxydsalzen eine grüne Farbe annehmend, bildet sich aus seiner Auflösung ein Niederschlag, der die Eigenschaften des Chinaroths besitzt (Ann. d. Ch. und Ph. XLVIII. S. 106).

Camphora. Die Zersetzungsprodukte des Kamphers mit Chlor, Brom und Jod sind von Professor **Claus** in Casan näher ermittelt worden (s. pharmac. Centralbl. 1842 S. 81); sie bestehen in Folgendem:

Chlor zeigt im gasförmigen Zustand nur wenig Einwirkung auf den Kamphor, feuchtes Chlorgas verwandelt ihn in flüssigen salzsauren Kampher.

Digitized by Google

Einige Chloride zersetzen jedoch den Kampher sehr leicht; so wird er beim Erhitzen mit Sublimat in eine schwarzbraune Masse verwandelt, die, terpentinartig riechend, nach dem Auswaschen mit Alkohol, Calomel und eine kohlige Substanz hinterläßt. Noch kräftiger wirkt das Antimonsuperchlorid auf den Camphor ein, letzterer verwandelt sich dabei in eine rothbraune dicke Masse, gemengt mit Chlorantimon und Salzsäure. Der Kamphor kann aber durch Chlor so zersetzt werden, daß ohne Abscheidung von Kohlenstoff der Wasserstoff desselben stufenweise von Chlor ersetzt wird. Dieß ist der Fall, wenn man durch eine Auflösung des Kamphors in Phosphorsuperchlorür Chlorgas anhaltend leitet und das erhaltene Produkt, den Chlorkampher, von dem anhängenden Chlorphosphor durch Schütteln mit kohlensaurer Natrumlösung befreit. Der Chlorkamphor ist eine farblose ölige Substanz, von angenehmem aromatischen Geruch und kamphorartig bitterem, zuletzt kratzendem Geschmack. Mischt man einen Tropfen Antimonsuperchlorid mit etwas Chlorkamphor, so wird dieser auf einige Augenblicke purpurroth, dann schön indigblau gefärbt. Zusatz von wenig Wasser ändert die Farbe in Grün um. Leitet man durch diesen vorher erwärmten Chlorcamphor auf's Neue Chlor, so wird ihm noch ein Antheil Wasserstoff entzogen und er erhält die Consistenz des weißen Wachses.

Brom wirkt auf den Kamphor wie das Chlor; es löst einen beträchtlichen Theil desselben auf; aus der Auflösung scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die an der Luft zerfließen.

Jod wirkt auf den Kamphor anders als Chlor und Brom. Beide Körper, sich durch's Zusammenreiben vereinigend, geben eine dickflüssige, leicht in Alkohol und Äther mit hyacinthrother Farbe sich lösende Verbindung, aus welcher wässerige Alkalien den Kamphor unverändert abscheiden. Wird ein Gemenge aus gleichen Theilen Jod und Kamphor der Destillation unterworfen, so besteht das Destillat aus Camphin, Colophen, Camphokreosot, Jod, Jodwasserstoffsäure und etwas unzersetztem Kamphor und im Rückstand bleibt ein harzähnlicher, schwarzer Körper, das Camphoresin. Das Camphin wird aus dem rohen Destillat isolirt erhalten, wenn man dasselbe rektifizirt, das Überdestillirte mit starker Ätzlauge behandelt und das sich abscheidende Öl (unreines Camphin) ein paarmal über Ätzkalk, der zuvor mit Kali gemischt worden, rektifizirt. Das reine Camphin, einen dem Oleum macis ähnlichen Geruch besitzend, ist ein farbloses, leichtflüssiges Öl, löslich in Alkohol, Äther und Terpentinöl. Der Rückstand von der Rektifikation des Camphins in der Retorte besteht aus Colophen und Camphokreosot. Bei verstärkter Hitze gehen beide in Gestalt eines braungelben, dicken Öls über, aus welchem starke Ätzlauge das Camphokreosot aufnimmt, während sich das Colophen als ein mildes, angenehm nach Veilchen riechendes Öl abscheidet; es erscheint bei durchfallendem Licht grünbraun, bei auffallendem aber indigblau. Das Camphokreosot kann durch Säuren von dem Alkali getrennt werden. Durch Destillation über Ätzkalk gereinigt, ist es gelblich gefärbt, dickflüssig, ölartig, es ist im Geruch und Geschmack dem

Digitized by Google

Kreosot, wenn auch nicht ganz gleich, so doch sehr ähnlich. Der Hauptunterschied liegt im spez. Gewicht — es ist nämlich leichter als Wasser. Das Camphoresin besteht aus Kohle, einem eigenthümlichen Harz mit geringen Antheilen von Camphin, Colophon, Camphokreosot und Jod. Es löst sich mit Hinterlassung von Kohle in Alkohol, Äther und Terpentinöl. Die Jodwasserstoffsäure, welche etwas Jod aufgelöst enthält, findet sich in dem rohen Destillat des Jodkamphors, darin die untere Schicht bildend, auf welcher das ölartige Gemenge schwimmt.

Die Zersetzung des Camphors durch Jod erfolgt auf folgende Weise: Ein Theil seines Sauerstoffs sättigt sich mit dem äquivalenten Theil seines Wasserstoffs, Wasser bildend, das sich in der flüssigen Jodwasserstoffsäure vorfindet. Es bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der reicher an Wasserstoff ist, als das Radikal des Kamphors, und der in Verbindung mit Jod als jodhaltiges Camphin überdestillirt; dabei scheidet sich Kohle aus, welche in Verbindung mit einem andern Kohlenwasserstoff, der reicher an Kohlenstoff ist als das Radikal des Kamphors, das Camphoresin bildet. Dieses Camphoresin entsteht aus dem Kampher durch Wasserstoffentziehung mittelst Jods; welches letztere Jodwasserstoffsäure bildet. Der andere Theil des Sauerstoffs bildet höchst wahrscheinlich das Camphokreosot. Das Colophen ist eine polymere Form des Radikals des Kamphors.

Carbonium trichloratum. Kohlenstofftrichlorid. Diese Verbindung ist in neuerer Zeit als Arzneimittel in Gebrauch gekommen; sie bildet sich aus dem im 1. B. S. 527 erwähnten Chloräther im Märimo, wenn er in einem mit Chlorgas gefüllten Glas dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Man erhält daher das Kohlenstofftrichlorid, wenn man in einer geräumigen Retorte 1 Thl. Alkohol mit 4 Thln. Vitriolöl vermischt und das sich in reichlicher Menge entwickelnde ölbildende Gas in eine große Flasche leitet, in welche man zu gleicher Zeit aus einem andern Apparat Chlorgas eintreten läßt, und sobald die Bildung des Chloräthers aufgehört hat, die Flasche mit Chlorgas füllt, sie hierauf dem Einfluß der direkten Sonnenstrahlen aussetzt, wo sich der Chloräther in krystallinisches Kohlenchlorid und in Salzsäure verwandelt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Filtrirpapier kann das Kohlentrichlorid rein erhalten werden. Auch läßt es sich dadurch reinigen, daß man es in Alkohol auflöst und aus dieser Auflösung durch verdünnte Ätzlauge präcipitirt Bei Mangel an Sonnenstrahlen erfolgt die Verbindung des Chloräthers mit Chlorgas durch angemessen erhöhte Wärme, vorausgesetzt, daß eine hinreichende Menge Chlorgas vorhanden ist. Das Kohlenstofftrichlorid ist aus 1 At. Kohlenstoff und 3 At. Chlor zusammengesetzt; es ist krystallinisch, farblos, zerreiblich, eigenthümlich aromatisch riechend, geschmacklos; es schmilzt bei 160° und läßt sich sublimiren, bei 180° kommt es ins Kochen und wenn die Dämpfe langsam erkalten, so verdichten sie sich zu durchsichtigen octaedrischen Krystallen; bei Glühhitze zerfällt es aber vollständig in Chlor und einfach Chlorkohlenstoff. Es ist sehr brennbar; wird es dampfförmig in die Alkoholflamme ge-

Digitized by Google

leitet, so verbrennt es zu Kohlensäure und Salzsäure, indem der Alkohol Wasserstoff an das Chlor abgiebt. In Wasser es ist unlöslich, löslich aber in Alkohol und noch leichter in Äther; auch fette und ätherische Öle lösen es auf (Buchn. Rep. XXXIV. S. 254).

Eine andere Verbindung von 1 At. Kohlenstoff mit 2 At. Chlor, die aber bis jetzt keine arzneiliche Anwendung gefunden hat, wird erhalten beim Durchtreiben des vor beschriebenen Kohlenstofftrichlorid durch eine glühende Porcellanröhre. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die bei — 18 noch nicht fest wird. Ihr Siedpunkt ist bei 77°, in einer Alkoholflamme verbrennt sie mit gelbem Licht. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Äther, Alkohol und flüchtigen Ölen.

Carbo spongiae. Zusatz zu S. 1. B. S. 482. Die Badschwämme verlieren zwar bei 180°—200° ihre Elasticität, bleiben aber zäh und lassen sich nicht pulverisiren, in einer stärkeren Hitze zersetzen sie sich ohne vorherige Erweichung unter eigenthümlich stinkendem Geruch, indem sie Wasser und kohlensaures Ammoniak entwickeln und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen. Letztere hinterläßt eine Asche, welche Kieselerde, Eisen, phosphorsaure, kohlensaure und schwefelsaure Kalkerde und etwas Jodkalium enthält. Wasser hat keine Einwirkung auf den Schwamm, Alkohol und Äther nehmen etwas Fett daraus auf. Verdünnte Säuren wirken nicht ein. Mäßig starke Salpetersäure löst die Schwämme bei längerer Einwirkung fast ganz auf, das Ungelöste wird von Ammoniak mit goldgelber Farbe aufgenommen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Schwammsubstanz zerstört. Concentrirte Salzsäure löst den größten Theil der Schwämme auf ohne Blaufärbung. Ätzlauge löst die Schwämme unter Ammoniakentwicklung und Entstehung eines unangenehmen Beigeruches vollkommen auf. Zusatz von Säuren entwickelt aus dieser Auflösung Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoffgas. Die Schwämme müssen daher, da sie auch bei Behandlung mit Chlor etwas Schwefelsäure erzeugen, offenbar Schwefel enthalten. Die durch Äther, Alkohol und verdünnte Salzsäure gereinigte Schwammsubstanz entspricht der Formel $C_{48}H_{75}N_{13}O_{22}$, sie ist also von den Proteinverbindungen ganz verschieden.

Cathartin. 2. B. S. 750. Das am angegebenen Ort beschriebene Cathartin ist nach Lassaigne und Feneulle (Buchn. Rep. XXIX. p. 219 bis 224) nicht allein nicht purgirend, sondern auch jedenfalls zusammengesetzter Natur. Die Auflösung desselben reagirt sauer und wird durch Alkalien dunkler gefärbt. Beim Verbrennen hinterläßt das Cathartin eine alkalische Asche.

Chinaalkaloide. Das milchsaure Chinin wird gegenwärtig als Arzneimittel angewendet, es krystallisirt in seidenglänzenden Warzen und ist in Wasser leichter löslich als das schwefelsaure Chinin. Es wird durch Auflösen des Chinins in Milchsäure und Verdunsten der Auflösung erhalten.

In der hellen Jaen-Chinarinde hat Manzinis ein neues Alkaloid, das Cinchovatin, aufgefunden; es findet sich aber in dieser Rinde neben

Digitized by Google

diesem Alkaloid nur Chinin, aber kein Cinchonin. Man verfährt zur Darstellung dieser neuen Chinabase wie bei der Bereitung des Chinins. Der mit Kalk erhaltene Niederschlag erscheint aber viel voluminöser, als bei den ächten Chinarinden, und beim Auskochen des getrockneten und zerriebenen Kalkniederschlags mit Alkohol erscheint der Auszug von höchst intensiver grünlichgelber Färbung. Beim Verdampfen desselben bleibt das rohe Alkaloid in Gestalt eines bräunlichgelben, sehr bitter schmeckenden Harzes zurück, sich von dem rohen Chinin nur durch die auffallend gelbe Farbe unterscheidend. Wegen des anhängenden gelben Harzes ist es nur schwierig rein darzustellen und es gelingt nur dadurch, daß man die Lösung desselben in verdünnter Essigsäure durch Bleioxyd, Bleiessig und Thierkohle, mit gehöriger Vorsicht zugleich entfärbt, und das alsdann durch Ammoniak gefällte Alkaloid durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Auflösung reinigt. Dieses Alkaloid ist identisch mit dem in der Cusco-China aufgefundenen Cusconin, welches auch mit dem Aricin übereinkommt. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt früher als es sich zersetzt, verflüchtigt sich aber dabei nicht wie das Cinchonin, löst sich nicht in Wasser, ist fast geschmacklos, gibt aber mit Säuren sehr bitter schmeckende Salze. Das schwefelsaure Salz besitzt die charakteristische Eigenschaft, beim Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist (während das schwefelsaure Cinchonin schon aus fast neutralen Lösungen krystallisirt); hält sie aber überschüssige Säuren, so bildet sich ein anderes schwefelsaures Salz, das in abgeplatteten Nadeln krystallisirt.

Chrom. Chromoxyd. Das Chromoxyd stellt Böttcher aus dem doppelt chromsauren Ammoniak in einer Form dar, die die auffallendste Ähnlichkeit mit aufgerollten Theeblättern besaß. Das doppelt chromsaure Ammoniak wird aus der in Nadeln krystallisirten Chromsäure dargestellt, indem man die Saure in wenig Wasser auflöst, die eine Hälfte der Auflösung mit Ammoniak sättigt und dann die andere Hälfte der Säure zusetzt, dann das Schälchen, worin die Mischung vorgenommen, über Schwefelsäure stellt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt. Nach Verlauf von einigen Wochen krystallisirt das Salz in großen, granatroth gefärbten Krystallen, die, auf doppelt zusammengelegtem Fließpapier in mittler Temperatur getrocknet, vollkommen luftbeständig sind. Bringt man nun ungefähr 8 Gr. dieses krystallisirten (nicht gepulverten) Salzes in ein flaches Platinschälchen oder auf den Deckel eines porcellanenen Glühtiegelchens, den man, mit einem Zängelchen festhaltend, einige Secunden lang der Flamme einer einfachen Spirituslampe aussetzt, so sieht man sehr schnell eine höchst energische, aber vollkommen gefahrlose, mit einer starken Feuererscheinung begleitete Reaktion eintreten, die Krystalle blähen sich nämlich auf, und aus jedem derselben sieht man gewaltsam nach allen Richtungen hin, grüne voluminöse Massen von Chromoxyd hervorquellen, die, wie schon erwähnt, den aufgerollten Theeblättern höchst ähnlich sehen. Hält man das Platinschälchen gleich bei Beginn jener auffallenden Reaktion über einen flachen Porcellanteller, so läßt

Digitized by Google

sich das ganze feste Zersetzungsprodukt (das reine Chromoxyd) vollkommen unbeschädigt auffangen. Ein ebenfalls sehr interessanter Versuch läßt sich auf folgende Weise darstellen: Man menge nämlich recht innig 48 Gewichtstheile Schießpulver mit 240 vollkommen staubtrocknem, doppelt chromsaurem Kali und 5 Thln. ebenso trocknem Salmiak, pulvere alles recht sorgfältig und siebe es durch ein ganz feines Haarsieb. Füllt man mit dieser trocknen Masse ein unten etwas spitz zugehendes Weinglas, bedeckt dieses mit einem flachen Eisenblech und dreht dann das Glas um, so läßt sich bei etwas vorsichtiger Manipulation der Inhalt des Glases in Gestalt eines Kegels aufrichten. Legt man auf diesen dann ein kleines Stück brennenden Schwammes, so sieht man den ganzen Kegel bis zur Basis herab, gleich einem kleinen feuerspeienden Berg, langsam verglimmen. Laugt man hierauf die noch glühende rückständige, grauschwarz aussehende Masse mit Wasser aus, so resultirt ein prachtvoll hellgrün aussehendes Chromoxyd in Pulverform.

Chromhyperoxyd. Wenn man nach Krüger (Poggend. Ann. LXI. S. 219) Chromoxydhydrat unter Zutritt der Luft stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, so gibt es sein Wasser ab und wird dann braun, Sauerstoff aus der Luft absorbirend. Erhitzt man das braune Pulver zum Glühen, so gibt es den absorbirten Sauerstoff wieder ab, besonders heftig im Moment der Feuererscheinung, indem es wieder grün wird. Erhitzt man Chromoxydhydrat in Kohlensäure oder Stickgas und glüht es, so zeigt sich keine Feuererscheinung, während dieselbe in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas besonders stark ist. Das Hyperoxyd ist in heißer Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich, in verdünnter Salpetersäure und Ätzkali selbst beim Kochen unlöslich und unveränderlich.

Chromsäure. Die Chromsäure gewinnt man in schönen Krystallen nach Böttcher folgendermaßen: Man bereite sich in der Siedhitze eine vollkommen gesättigte Lösung von doppelt chromsaurem Kali, lasse diese ohngefähr 24 Stunden oder so lange stehen, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Von dieser in mittler Temperatur vollkommen gesättigten Lösung nimmt man genau einen Raumtheil und gießt sie nach und nach in einem dünnen Strahl zu 1½ Raumtheilen engl. Vitriolöl, unter fortwährendem Umrühren der Säure. Ist alles eingetragen, so bedeckt man das Porcellangefäß, worin die Mischung vorgenommen wurde, augenblicklich mit einer gut schließenden Holzplatte, das Ganze dann ruhig stehenlassend. Nach einigen Stunden sieht man die Chromsäure sich in schön dunkelcarmoisinroth gefärbten Nadeln vollkommen herauskrystallisiren. Die Krystalle bringt man auf poröse Ziegelsteine, sie mit einer weiten Glasglocke bedeckend, bis sie vollkommen trocken erscheinen. Von den noch anhängenden Spuren der Schwefelsäure kann sie durch Umkrystallisiren leicht befreit werden. Auch Schröder (Poggend. Ann. XL. S. 616) hat eine neue Bereitungsart der Chromsäure beschrieben. Barreswill (Compt. rend T. XVI) hat eine neue Sauerstoffsäure des Chroms entdeckt, die erhalten wird, wenn man zu 10—15 Thn. Wasserstoffsuperoxyd eine Auflösung von Chromsäure setzt, wobei die gelbe

Digitized by Google

Farbe dieser Säure augenblicklich in eine intensiv indigblaue übergeht, die jedoch sehr unbeständig ist und oft augenblicklich verschwindet, indem gleichzeitig eine lebhafte Sauerstoffentwicklung vorgeht. Diese Überchromsäure läßt sich nur in ätherischer Lösung erhalten, die sich beim Abdampfen jedoch wieder zersetzt, indem Äther und Sauerstoff entweichen und Chromsäure zurückbleibt.

Einfach chromsaures Kali kommt im Handel mit chromsaurem Natrum und Glaubersalz verunreinigt vor. Das krystallisirte chromsaure Natrum enthält 53 Proc. Wasser, während das Kalisalz wasserfrei ist. Bei höherer Temperatur erhält man das chromsaure Natrum ebenso wasserfrei als das Kalisalz, so daß es in diesem Zustande zum technischen Gebrauch dieselbe Wirksamkeit zeigt.

Chromchlorid. Wird dasselbe nach Mauberg in einem Luftstrom bei 100° völlig getrocknet, so bleibt eine grüne Masse zurück. Bei 120° abgedampft, stellt es eine röthliche, noch in Wasser lösliche Masse dar. Blaues Chlorchrom entsteht, wenn man chromsaures Bleioxyd bei künstlicher Abkühlung mit Salzsäure und Alkohol behandelt.

Chromhaltige organische Säuren. Malaguti (Compt. rend. T. XVI) hat organische Säuren beschrieben, welche Chrom als Bestandtheil enthalten. Das Wesentlichste davon drückt er in folgenden Sätzen aus: 1) Das Chromoxyd, und wahrscheinlich alle Oxyde mit derselben Formel, bilden, wenn sie sich mit organischen Säuren verbinden, keineswegs Salze, sondern wirkliche Säuren. 2) Das Chromoxyd, wenn es sich im Entstehungsmoment mit gewissen Säuren unter dem Einfluß desoxydirender Körper verbindet, kann die Stelle von 4 Aeq. Wasserstoff einnehmen, welche als Wasser ausgeschieden werden.

Cnicin. (Carduibenedictenbitter.) Mit diesem Namen bezeichnet man den Bitterstoff der Centaurea benedicta (1. B. S. 677) den Scribe (Compt. rend. T. XV. S. 802) einer nähern Untersuchung unterworfen hat. Er findet sich auch in den Blättern der Centaurea Calcitrapa, sowie in allen bitteren Pflanzen des zahlreichen Tribus der Cynarocephaléen. Das Cnicin krystallisirt in weißen, durchscheinenden, atlasglänzenden Nadeln, ist geruchlos, stark bitter schmeckend, an der Luft unveränderlich, ohne Reaktion auf Pflanzenfarben. Es schmilzt in der Wärme, wird in stärkerer Hitze zersetzt und verbrennt mit weißer Flamme, eine schwammige Kohle hinterlassend. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, beim längeren Sieden damit trübt sich die Flüssigkeit, opalescirt und setzt beim Erkalten eine ölartige Flüssigkeit von Terpentinconsistenz ab. Es ist fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Holzgeist löslich, dagegen fast unlöslich in Äther und Ölen. Vitriolöl löst es mit blutrother Farbe auf, die Auflösung bleibt beim Verdünnen violett gefärbt, nimmt aber auf Zusatz von Ammoniak eine gelbe Farbe an. Das Cnicin wird durch die Formel $C_{42}H_{56}O_{15}$ ausgedrückt; es steht daher dem Salicin und Phloridzin nahe, mit welchen es auch in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Äther übereinkommt.

Digitized by Google

Farina. Mehl. Heldt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XL. S. 198) hat aus dem Roggenmehl einen in Alkohol löslichen Bestandtheil isolirt erhalten, welcher eine klebrige harzähnliche Masse von gelbbrauner Farbe darstellt. Beim Trocknen nimmt er, nachdem vorher durch Äther das anhängende Fett und durch Wasser der Zucker entfernt worden ist, eine braune Farbe an und erhält ganz den eigenthümlichen Geruch des Brodes. Er ist nur wenig in kochendem Wasser löslich, leichter in heißem Alkohol, aus welcher Auflösung er durch Wasser sowie durch Gerbsäure gefällt wird. In Ätzlauge löst er sich in der Wärme auf unter Entwicklung von Ammoniak, die Auflösung wird durch essigsaures Blei von entstehendem Schwefelblei schwarz gefärbt und Essigsäure scheidet daraus einen weißen Niederschlag ab. In seiner Zusammensetzung kommt dieser Stoff mit dem Casein, Albumin und Pflanzenleim überein und ist wohl nicht von letzterem verschieden (s. 1. B. S. 762).

Hydrargyrum. Nach Pelouze soll ein Unterschied zwischen dem auf trocknem Wege gebildeten Quecksilberoxyd und dem auf nassem Wege erhaltenen stattfinden. Er hat nämlich beobachtet, daß das auf trocknem Wege dargestellte Oxyd ohne Vermittlung von Wasser die unterchlorige Säure (s. oben S. 164) nicht hervorbringt, und er glaubt, daß dieses von dem krystallinischen Zustande herrühre, welcher dem auf nassem Wege gefällten gänzlich fehlt. Er führt ferner auch an, daß, wenn man gleiche Gewichtsmengen von beiden Quecksilberoxydsorten einer gleich hohen Temperatur aussetzt, so findet man das auf nassem Wege bereitete schon in Quecksilber und in Sauerstoff verwandelt, wenn nur erst ein kleiner Theil von dem andern zersetzt worden ist (nach Gay-Lussac beginnt jedoch die Reduktion bei beiden Quecksilberoxyden gleichzeitig und dieselbe hört ebenfalls gleichzeitig auf, wenn sich die Temperatur erniedrigt). Berzelius erinnert jedoch hierbei, daß zwischen den beiden Quecksilberoxyden ein ähnlicher Fall stattfinden könne, wie zwischen den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und mit Schwefel ein Unterschied existirt, je nachdem die Bildung derselben in niedriger oder in höherer Temperatur geschah, dann haben wir auch ein ähnliches Beispiel an dem rothen und gelben Quecksilberoxyd.

Quecksilbersalze. Mialhé hat das Verhalten des Quecksilbers und dessen Verbindungen zu alkalischen Chlorüren näher bestimmt, woraus folgt, daß nicht allein Quecksilberchlorür, sondern auch das Metall selbst und alle seine Verbindungen eine große Neigung haben, mit diesen Chlorüren die Bildung von Doppelsalzen des Quecksilberchlorids mit dem alkalischen Chlorür zu veranlassen, deren Quantität nach ungleichen Nebenumständen und nach der ungleichen Zusammensetzung der Quecksilberverbindungen variirt.

Inulin. Nach einer Beobachtung von Rich setzte sich beim Trocknen 5—6 Jahre alter Alantwurzel im Backofen an dem Papier, womit die Wurzeln bedeckt waren, ein reichlichliches Sublimat von Enulin ab. Da dieses bei frischen Wurzeln nicht stattfindet, so ist anzunehmen, daß das Enulin erst

Digitized by Google

durch eine angehende Zersetzung in den älteren, feucht gewordenen Wurzeln frei geworden ist.

Crockewit (Ann. d. Chem. und Pharm. XLV. S. 184) zieht aus seinen über das Enulin angestellten Versuchen den Schluß, daß dasselbe, je den Pflanzen und der Art der Darstellung verschieden sey; es wird leicht in nicht krystallisirbaren Zucker verändert, von dem es eine wechselnde Quantität gebunden enthalten kann. Die Formel des reinen Enulins ist C12 H20 O10. Die Verbindungen des Enulins mit Basen verwandeln den in dem Enulin meistens vorhandenen, nicht krystallisirbaren Zucker in Glucinsäure, die beim Abdampfen an der Luft in Apoglucinsäure übergeht. Das Enulin ist um so reiner und freier von unkrystallisirbarem Zucker, je schwieriger es in kaltem Wasser löslich ist. Durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser vergrößert sich der Gehalt des letztern.

Jodum. Jodkalium. Müller (Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S. 412) hat gefunden, daß Salpetersäure ein so empfindliches Reagens für eine Einmengung von jodsaurem Kali in Jodkalium ist, daß 1 Th. Jodkalium, welches mit $\frac{1}{5000}$ jodsauren Kalis verunreinigt ist, deutlich gelb gefärbt wird, wenn man es in 15000 Theilen Wasser auflöst und die Lösung mit Salpetersäure vermischt.

Jodeisen. Festes Eisenjodür erhält man von constanter Zusammensetzung in bräunlichgrünen, krystallinischen, sehr deliquescirenden Stücken nach Mialhé leicht, wenn man die concentrirte Eisenjodürlösung unter Zusatz von Eisendraht oder Eisendrathspänen in einer Porcellanschale rasch so weit abdampft, daß ein Tropfen auf einer kalten Platte erstarrt, dann von dem Eisen ab- und auf eine kalte Glas- oder Porcellan-Platte ausgießt. Die erstarrte Masse wird sogleich in kleine, luftdicht verschlossene Gläser gebracht.

Jodblei. Durand (Berzel. Jahresber. 23. S. 215) hat angegeben, daß wenn man auf nassem Wege gefälltes Bleioxyd (Bleioxydhydrat) mit Jod reibt, welches zur feineren Zertheilung aus seiner Auflösung in Alkohol durch Wasser ausgefällt worden ist, so vereinigen sie sich zu einem violetten Körper, von dem das Jod in der Luft abdunstet, mit Zurücklassung einer blauen Verbindung, die sich in der Luft nicht weiter verändert. Denselben Körper erhält man als Niederschlag aus einer Lösung von Jod in einer alkalischen Flüssigkeit, wenn man sie mit einem Bleisalz vermischt. Beim Erhitzen wird er hellgelb und er scheint sich dabei in ein Gemenge von basischem jodsauren Bleioxyd und Jodblei zu verwandeln.

Jodzink. Man erhält ein basisches Jodzink, wenn man Jodzink mit so viel Ätzkali vermischt, daß dieses nicht hinreicht, Zinkoxyd auszufällen. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten wieder nieder. Wird Jodkalium aus Jodzink mit kohlensaurem Kali bereitet, so enthält das kohlensaure Zinkoxyd, welches niedergeschlagen wird, stets eine kleine Portion von diesem basischen Salz.

Digitized by Google

Prüfung auf Jod. Steinberg (Journ. f. prakt. Chem. XXV. S. 387) hat gezeigt, daß man in einer jodhaltigen Flüssigkeit, die so wenig Jod enthält, daß dasselbe auf keine andere Weise darin entdeckt werden kann, mit einem Platindraht, der mit ein wenig Stärkkleister umgeben ist, eine deutliche Reaktion auf Jod bekommt, wenn ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit geleitet wird, in welcher der Platindraht der positive Leiter ist.

Jodschwefelsäure oder Schwefel-Biaci-Jodid, nach Berzelius analog der Chlorschwefelsäure Regnault's, wird nach Playfair durch Destillation trocknen schwefligsauren Bleioxyds mit Jod erhalten. Das Jod verbindet sich theils mit dem Blei zu Jodblei, den Sauerstoff aus dem Bleioxyd austreibend, theils mit Schwefel aus der schwefligen Säure, während Jodschwefelsäure gebildet wird und überdestillirt; man reinigt sie durch Schütteln mit Quecksilber und Abdestilliren von Jodüberschuß. Man kann diese Verbindung auch erhalten, wenn man Jod in wasserfreiem Holzgeist bis zur Sättigung auflöst, in die Lösung so lange schwefligsaures Gas leitet, bis sie farblos geworden ist, dann den Holzgeist abdestillirt und den Rückstand im luftleeren Raum über Vitriolöl stehen läßt, bis aller Holzgeist verdunstet ist. Die Jodschwefelsäure ist ein farbloses, ölartiges Liquidum von äußerst beißend saurem Geschmack, bewirkt auf der Haut schwer heilende Geschwüre, löst Schwefel auf, davon gelb werdend und diesen Schwefel auch bei der Destillation mit sich nehmend (Berzel. Lehrbuch. 5. Aufl. 1. B. S. 491).

Kautschuk. Eine Kautschukauflösung wird nach Heusler erhalten, wenn man 4 Unzen Kautschuk mit 1½ Pfund Leinöl bis zur völligen Auflösung kocht und dann colirt. Der Kautschuk ist vorher fein zu zerschneiden und während des Kochens mit einem eisernen Spatel umzurühren. Dieser Firniß paßt besonders gut zu Wasserdichtmachung des Schuhwerks.

Königswasser. Nach der zeitherigen Annahme (1. B. S. 526) wird die Fähigkeit des Königswassers, Gold aufzulösen, der Gegenwart von freiem Chlor zugeschrieben, welches in dem Königswasser vorhanden ist. Allein Davy hat schon 1831 zu zeigen gesucht, daß dieß auf Kosten eines eigenthümlichen, aus gleichen Volumen Chlor und Stickoxyd bestehenden Gases geschehe. Er stellte dieses Gas dar durch Einwirkung von Salpetersäure auf geschmolzenes Kochsalz oder Chlorkalium, es enthielt aber Chlor beigemengt. Baudrimont (B. Repert. 33. S. 356) ist es aber gelungen, aus dem Königswasser eine in der That ganz eigenthümliche, gasförmige Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Chlor darzustellen, deren Formel einer wasserfreien Salpetersäure gleicht, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Es wird erhalten, wenn man 2 Gewichtstheile gewöhnliche Salpetersäure mit 3 Gewichtstheilen gewöhnlicher Salzsäure bis + 86° erhitzt und das sich entbindende rothgefärbte Gas durch eine stark abgekühlte Röhre leitet, um das Condensirbare abzuscheiden. Die letzten Portionen des Gases sind frei von Salzsäure und Chlor. Das Gas röthet

Digitized by Google

trocknes Lakmuspapier nicht, entfärbt es aber nach wenigen Stunden; feuchtes wird davon geröthet; Wasser nimmt bei 0 sein 121faches Volumen davon auf, eine hellrothe Lösung von 1,1611 spez. Gewicht bildend, welche sich in luftdicht verschlossenen Gefäßen selbst im direkten Sonnenlichte nicht entfärbt und alle vom Königswasser bekannten Eigenschaften besitzt. Von dem Gas werden mehrere Metalle, wie Gold und Platin, angegriffen; feinzertheiltes Arsen und Antimon brennen darin mit Flamme, auf den Phosphor übt es aber, selbst wenn dieser sich im schmelzenden Zustande befindet, keine Reaktion aus. Mit den Metalloxyden vereinigt es sich nicht direkt, sondern liefert unter Concurrenz von Wasser ein Gemenge von Chlorür und salpetersaurem Salze, wobei stets etwas mehr als 2 Aeq. Chlorür auf 1 Aeq. Nitrat kommt; jedenfalls weil das Nitrat durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases wieder zersetzt wird. In sehr stark erkalteten Röhren kann man das Gas zu einer dunkelrothen Flüssigkeit condensiren, welche bei — 7°,2 kocht, bei — 8° ein spec. Gewicht = 1,3677 hat. Das flüssige Gas greift alle Metalle an, welche man damit in Berührung bringt. Mit Silberpulver, wie es bei der Reduktion des Chlorsilbers gewonnen wird, explodirt es und verschwindet augenblicklich. Über Phosphor verdunstet es, ohne denselben aufzulösen. Das spec. Gewicht des Gases ist = 2,49. Es ist aus N O3 Cl2 zusammengesetzt. Baudrimont nennt diesen Körper Acide chlorazotique, obgleich er eigentlich keine Säure ist, da er ohne Zersetzung die Basen nicht zu sättigen vermag.

Lanthan. Mossander hat gefunden, daß das Cerium überall, wo es vorkommt, von einem neuen Metall begleitet wird, dessen Oxyd dem Ceroxyd in seinen äußern Eigenschaften so ähnlich ist, daß es von diesem nicht unterschieden werden kann. Mossander entdeckte dieses neue Metall zuerst in dem Cerit von Bastnas und gab ihm den Namen Lanthan, von λανθάνειν verborgen seyn. Ein anderer Begleiter des Ceriums ist das oben S. 209 erwähnte Didymium.

Lithofellinsäure. Formel: C41 H12 O5. Die Lithofellinsäure macht den Hauptbestandtheil der orientalischen Bezoare aus, die früher als Arzneimittel im Gebrauch waren. Die Bezoare, welche nach der gewöhnlichen Ansicht zuweilen in dem Magen gewisser Antilopen gefunden werden, reihen sich ihrem ganzen Verhalten nach den Gallensteinen an. Die Lithofellinsäure wird erhalten, wenn man gepulverten Bezoar in Ätzlauge kochend auflöst, und aus der stark verdünnten alkalischen Lösung die Säure durch Salzsäure präcipitirt. Die Lithofellinsäure wird wiederholt so lange in Ätzlauge gelöst und durch Salzsäure gefällt, bis sie vollkommen weiß erscheint. Man löst sie zuletzt in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung sie durch langsames Verdunsten in farblosen Krystallen anschließt. Die Lithofellinsäure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löst sie sich langsam auf, leichter in kochendem Alkohol; sie ist auch in Äther löslich. Sie schmilzt bei 205° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird der Schmelzpunkt um einige Grade überstiegen, so erstarrt sie zu einer klaren glasigen Masse, die durch

Digitized by Google

Reiben stark elektrisch wird; diese amorphe Lithofellinsäure schmilzt jetzt zwischen 105 und 110° zu einer zähen, fadenziehenden Masse, welche, mit Alkohol in Berührung oder darin gelöst, wieder in den krystallinischen Zustand übergeht. Die Lithofellinsäure löst sich leicht in Vitriolöl, diese Auflösung wird durch Wasser milchig. In concentrirter Essigsäure ist sie in großer Menge löslich und krystallisirt daraus bei freiwilligem Verdunsten. In der trocknen Destillation gibt sie eine gelbliche Flüssigkeit, die aus Brenzöl und etwas saurem Wasser besteht; sie besitzt einen penetranten, dem des Bernsteinöls ähnlichen Geruch. In der Retorte bleibt eine sehr geringe Menge Kohle. Das brenzliche Öl scheint eine neue Säure zu enthalten; es bildet mit Kali eine Seife, welche durch Salzsäure zersetzt wird, unter Abscheidung der neuen Säure; es trocknet nach längerer Zeit zu einem harzähnlichen Körper aus. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Lithofellinsäure entsteht eine neue Säure, die 8 At. Wasserstoff weniger und 6 At. Sauerstoff und 2 At. Untersalpetersäure mehr enthält als die Lithofellinsäure. Die durch trockne Destillation der Lithofellinsäure gebildete neue Säure, Pyrolithofellinsäure, enthält 2 At. Wasser weniger, als die Säure, woraus sie entsteht. Die Lithofellinsäure scheidet aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Lithofellinsaures Kali und Natrum sind amorphe, gummiartige Massen.

Lipowitz (Simon's Beiträge zur phys. und path. Chemie I. S. 463) fand bei der Untersuchung eines Bezoarstücks eine eigenthümliche Säure, der er den Namen Bezoarsäure beilegte.

Mellithsäure. (Honigsteinsäure.) Aus dem Honigsteine erhält man durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak, Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker und Zersetzen des mellithsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff die in dem Fossil an Alaunerde gebundene Säure. Sie krystallisirt in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten seidenglänzenden Masse; sie schmeckt stark sauer, ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender verrußender Flamme, dabei einen aromatischen Geruch verbreitend, und viel Kohle hinterlassend, welche zuletzt ohne Rückstand verbrennt. In einem Destillationsgefäße erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt; das meiste wird aber zerstört. Salpetersäure übt keine zersetzende Einwirkung auf sie aus; aus ihrer alkoholischen Lösung ist sie nicht wieder krystallisirt zu erhalten. Mit den Alkalien bildet die Mellithsäure auflösliche Salze; ihre übrigen Salze sind unlöslich. Erhitzt man das feingeriebene mellithsaure Ammoniak, auf einer Porcellanschale dünn ausgebreitet, so lange bei einer Temperatur von 150°, als sich noch Ammoniak entwickelt, so zerfällt es in zwei neue, stickstoffhaltige Körper, einen indifferenten, in Wasser unlöslichen, Paramid genannt, und in ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz, euchronsaures Ammoniak. Das Paramid H C8 N O4, welches aus der erhitzten Masse beim Auslaugen derselben mit kaltem Wasser als eine unlösliche Masse zurückbleibt, ist weiß, amorph, ge-

Digitized by Google

schmack- und geruchlos, nur in heißer Schwefelsäure löslich; verkohlt beim Erhitzen und wird durch langes Kochen mit vielem Wasser in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt. Durch Behandlung mit Alkalien wird es in Ammoniak und Mellithsäure zerlegt. In der wässerigen Lösung, welche bei der Darstellung des Paramids erhalten wird, findet sich das andere Zersetzungsprodukt des mellithsauren Ammoniaks, das euchronsaure Ammoniak, aufgelöst und scheidet sich daraus in weißen Rinden ab. Die Euchronsäure wird daraus abgeschieden, wenn man das Salz in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auflöst und die Lösung noch heiß mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt. Während des Abkühlens scheidet sich die Säure als ein weißes Pulver ab, welches durch nochmaliges Auflösen und bei sehr langsamen Erkalten der Auflösung in geschobenen, vierseitigen Prismen krystallisirt. Die Euchronsäure löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, röthet Lakmus, bei 200° verliert sie 2 At. Wasser; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt; durch Salzsäure und Salpetersäure wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Wird aber die krystallisirte Säure im verschlossenen Raum mit einer zu ihrer Auflösung nicht hinreichenden Menge Wassers bis 200° erhitzt, so verwandelt sie sich in doppelt mellithsaures Ammoniak. Ebenso wirken Alkalien und Bleioxyd; es entweicht Ammoniak unter Bildung von mellithsauren Salzen. Wird in eine Lösung von Euchronsäure metallisches Zink gestellt, so bedeckt sich dasselbe augenblicklich mit einem prächtig blauen Überzug. Die Farbe ist so intensiv, daß die geringste Spur Euchronsäure durch Zink erkannt werden kann. Durch Salzsäure läßt sich der blaue Körper, den man Euchron genannt hat, vom Zink trennen; er bildet dann ein schwarzes Pulver, welches, in Ammoniak oder Ätzlauge gebracht, sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auflöst. Bei dem gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird es weiß und in Euchronsäure wieder verwandelt.

Olea. Bekanntlich ist die Einwirkung des Ammoniaks auf Öle und Fette eine ganz andre, als die der fixen Alkalien. Nach Boullay (pharm. Centralbl. 1844 S. 139) entstehen dabei Amide der fetten Säuren. Derselbe hat Olivenöl und Schweinefett theils durch Vermischung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, theils durch einen Strom von hineingeleitetem Ammoniakgas oder endlich auch durch langes Stehenlassen mit wässerigem Ätzammoniak verseift. Die Seife, anfangs alkalisch reagirend, wird durch Erwärmen, bis kein Ammoniak mehr entweicht, völlig neutral. Sie läßt sich in kochendem Wasser zertheilen, ohne sich darin zu lösen, beim Erkalten erstarrt der größte Theil auf der Oberfläche, während Glycerin, Farbstoff und das saure Ammoniaksalz einer durch essigsaures Blei und salpetersaures Silber, nicht aber durch Kalk und Baryt fällbaren Säure im Wasser aufgelöst bleiben. Beim Auflösen der abgeschiedenen erstarrten Substanz in kochendem Alkohol scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine weiße, krystallinische, völlig neutrale Substanz ab, während kleine Mengen von Margarinsäure und Oxalsäure in der Mutterlauge zurückbleiben. Diese weiße, krystallinische

Digitized by Google

Substanz ist Margamid, welches man durch wiederholte Krystallisation, Schmelzen und Trocknen im Wasserbade reinigt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, aus welchen heißen Auflösungen es beim Erkalten in Nadeln oder warzigen durchscheinenden Anhäufungen anschießt. Es schmilzt bei 60° und ist wie Fette mit leuchtender Flamme ohne Kohlenrückstand verbrennlich. Verdünnte Lösungen von Kali, Natron, Kalk und Baryt wirken nicht darauf; sind sie aber kochend und concentrirt, so entwickeln sie Ammoniak und ein margarinsaures Salz bleibt zurück. Die Säuren wirken auch erst bei gewisser Concentration ein, namentlich in der Wärme. Das Margamid hat die Formel C34 H33 O2, N H2, d. h. wasserfreies margarinsaures Ammoniak minus 1 Aeq. Wasser. Mandelöl, Rüböl, Nußöl, Leinöl, Mohnöl, geben ganz ähnliche Resultate. Das Ricinusöl zeichnet sich durch die Schnelligkeit der Reaktion und eigenthümliche Produkte aus.

Oleum chamomillae aethereum. Das aus reinen Chamillenblumen destillirte Öl behält bei der Rektifikation mit Wasser von Anfang bis Ende seine tiefblaue Farbe, ohne daß sich das Wasser färbt. Das blaue Öl ist in Alkohol und Äther mit blauer Farbe löslich. Aus dem neben dem Öl übergegangenen Wasser nimmt der Äther beim Schütteln damit eine kleine Menge Öl auf, welches bei Verdunsten des Äthers zurückbleibt, farblos ist und ganz anders riecht, wie das blaue. Das blaue Öl wird bei 0 ganz dick, scheidet aber kein Stearopten ab, obgleich man im käuflichen Öl, wenn es sehr dick ist, zuweilen farblose Blättchen bemerkt (Ann. 49 S. 243).

Oleum terebinthinae. Das aus jungen, von den Nadeln befreiten, harzfreien Tannenzweigen durch Destillation mit Wasser erhaltene Öl ist im Geruch durchaus verschieden von Terpentinöl. Sein Geruch erinnert sogleich an den der frischen Tannen-Zweige und -Nadeln, zugleich aber auch entfernt an den des fetten Lorbeeröls. Es ist im frischen Zustande dünn, farblos, trocknet aber an der Luft ziemlich schnell zu einem klaren Harzfirniß ein. Durch Destillation mit mäßig starker Kalilauge verändert es seinen Geruch nicht. Wird es aber mit krystallisirtem schmelzendem Kalihydrat destillirt, so nimmt es so vollkommen den Geruch des Terpentinöls an, daß an seiner Umwandlung in dieses nicht zu zweifeln ist. Das Kali enthält dann eine kleine Menge Harz. Der Analyse nach scheint das rohe Öl ein Gemenge von einem sauerstofffreien Öl mit einer kleinen Menge eines sauerstoffhaltigen zu seyn. Kalium entwickelt in dem kalten Öl nur wenig Wasserstoffgas, unter Bildung einer kleinen Menge einer hellbraunen gelatinösen Masse, wodurch sich das Öl bräunlichgelb färbt. Es bleibt dann ferner unverändert in dem Öl schwimmend. Das jetzt von den Kaliumstücken befreite Öl für sich destillirt, hat einen zwischen dem Zitronenöl und Apfelsinenöl stehenden Geruch, ist sehr dünnflüssig, stark lichtbrechend und hat ein spec. Gewicht = 0,856. Es siedet bei 167°. Es absorbirt unter Erhitzung viel salzsaures Gas, ohne aber, selbst bei 0, eine starre Verbindung damit einzugehen. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Terpentinöl. (S. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII. S. 237).

Digitized by Google

Opium. Ein neues narcotinfreies Opiumpräparat wird erhalten, wenn man Opium mit so viel Wasser übergießt, daß es gerade bedeckt wird, die Flüssigkeit nach 24stündiger Maceration unter starker Pressung abseiht und diese Operation 7 Mal wiederholt. Alle vereinigten wässerigen Auszüge werden im Wasserbade zur weichen Extractconsistenz abgedampft, aus dem erhaltenen Extract durch Wasser alles Lösliche ausgezogen, die Lösung wieder abgedampft und der Rückstand wiederholt mit Äther behandelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt Den Äther entfernt man aus dem Rückstande durch Erwärmung, und zieht das narcotinfreie Extrakt mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Die alkoholische Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und 3 Wochen hingestellt. Nach dieser Zeit wird der gebildete Absatz abfiltrirt, die Flüssigkeit so weit abgeraucht, daß sie das dreifache des angewendeten Opiums erträgt, wieder filtrirt und durch Zusatz eines Gemenges von 2 Theilen Alkohol und 1 Thl. destillirten Wasser auf das 4fache des angewendeten Opiums gebracht. Diese Lösung hält sich lange unverändert, sie hat einen bitterlichen, aber durchaus nicht eckelhaften Geschmack, läßt sich mit Wasser ohne Trübung vermischen (pharmac. Centralblatt 1844 S. 62).

Oreoselinin. Diese Substanz ist in der Wurzel von Athamanta Oreoselinum enthalten; zur Darstellung desselben werden die getrockneten Wurzeln mit Alkohol von 80 Proc. extrahirt bei 50—60° und der alkoholische Auszug im Wasserbade vollständig verdunstet; der Rückstand wird mit dem 5—6fachen Gewicht Äther ausgezogen, die ätherische Lösung durch Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der ölige Rückstand, welcher sich nach und nach in eine krystallinische Masse verwandelt, wird in Alkohol gelöst und diese Auflösung mit dem 60fachen Vol. kaltem Wasser vermischt, stark durchgeschüttelt und an einem möglichst kühlen Ort der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit (öfters erst nach einigen Wochen) scheidet sich das Oreoselinin in Gestalt einer weißen, käsigen, krystallinischen Substanz als Hydrat aus; ein geringer Zusatz Essigsäure befördert zwar die Ausscheidung, es hält aber alsdann schwer, das Hydrat durch's Auswaschen zu reinigen. Wird das Oreoselinin in 40 Proc. Alkohol gelöst, so scheidet es sich in farblosen Krystallen aus, die dem krystallisirten Caffein sehr ähnlich sind. Getrocknet bildet das Oreoselinin eine lockere, zusammenhängende, mattseidenglänzende, weiße Masse, welche sich reichlich in Äther und Alkohol, nicht merklich im Wasser löst und aus der Lösung durch Wasser größtentheils ausgeschieden wird. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem eines ranciden fetten Öles ähnlichen, hintennach schwach kratzenden Geschmack und reagirt weder sauer noch basisch. Es schmilzt bei 50- 60° und bildet unter Wasserverlust eine durchsichtige Flüssigkeit, welche zu einer krystallinischen, undurchsichtigen Masse erstarrt. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht entzieht den Krystallen Wasser, wobei das wasserfreie Oreoselinin sich auf der Oberfläche als ein farbloses Öl abscheidet und die Mischung, sich trübend, den Geruch nach Baldriansäure annimmt. Ebenso entsteht der

Digitized by Google

Geruch nach Baldriansäure, wenn das Oreoselinin mit Schwefelsäure vermischt wird. In der trocknen Destillation entwickelt es übel riechende Dämpfe und bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellrother, stark rußender Flamme (Winkler in B. Repert. XXVII S. 169).

Palladium. (2. B. S. 409). Das Palladium ist in den letztern Jahren durch die Einfuhr des mit Palladium legirten brasilianischen Goldstaubes häufiger geworden, da es in manchen Sorten dieses Staubs bis zu 5—6 Proc. enthalten ist und in einer Species sogar die einzige Legirung des Goldes ausmacht. Nach Cock wird es auf die Weise aus dem Goldstaub dargestellt, daß man diesen zuerst mit Silber zusammenschmilzt und granulirt, und die Legirung dann mit Salpetersäure behandelt, wobei das Gold rein zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Silber durch Kochsalz gefällt und hierauf die übrigen Metalle durch Zink. Das auf die letztere Art erhaltene schwarze Pulver löst man wieder in Salpetersäure und fällt durch Ammoniak im Überschuß, wobei alle Metalle als Oxyde ausgeschieden, Palladium und Kupfer aber wieder aufgelöst werden. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Salzsäure zersetzt, wobei Chlorpalladium-Ammonium als gelbes, krystallinisches Pulver niederfällt, das Kupfer aber gelöst bleibt. Das Palladiumsalz zersetzt man in der Rothglühhitze. Das Palladium läßt sich auf ähnliche Weise, wie Wollaston mit dem Platin verfuhr, zusammenschweißen. Das reine und geschmolzene oder fest zusammengesinterte Palladium ist in Salpetersäure schwerlöslich; es löst sich jedoch mit Leichtigkeit darin auf, wenn es in einem gewissen Verhältniß mit Kupfer oder Silber legirt ist; am leichtesten löst es sich aber in der Form des erwähnten schwarzen Pulvers, welches beim Erwärmen auch von Schwefel- und Salzsäure aufgelöst wird. Das eigentliche Lösungsmittel des Palladiums ist das Königswasser, welches es, wenn es nicht sehr silberhaltig ist, leicht aufnimmt. Von allen Metallen hat es die größte Verwandtschaft zum Cyan, und kann durch Cyanqueckſilber aus allen seinen Lösungen gefällt werden. Mit Gold, Silber und Kupfer zusammengeschmolzen, bildet es hämmerbare Legirungen, von welchen mehrere mit den 2 letzteren Metallen wegen ihrer Härte, Elasticität und der Eigenschaft, nicht zu rosten oder sich zu trüben, von großen Nutzen sind. 10 Proc. des Palladiums mit Gold oder Kupfer zusammengeschmolzen, bilden mit diesen Metallen eine weiße Legirung.

Peucedanin. Formel: $C_4 H_4 O$. Ist schon im 1. B. S. 710 erwähnt worden. Es wird durch Ausziehen der Wurzel von Peucedanum officinale mit Alkohol und Verdampfen des Auszugs, aus welchem es sich beim ruhigen Stehen nach einiger Zeit in Krystallen ausscheidet, erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Äther wird es von beigemengtem Harz gereinigt. Es bildet farblose, durchsichtige, feine, zusammengruppirte Krystallnadeln, ist geruchlos, auch fast geschmacklos; in Alkohol gelöst schmeckt es scharf und anhaltend kratzend; durch Wasser, in welchem es unlöslich ist, wird es aus der alkoholischen Lösung gefällt. Äther, fette und flüchtige Öle lösen es leicht. Es schmilzt bei 60 ohne Gewichtsverlust und wird nur lang-

Digitized by Google

sam wieder fest, beim Umrühren geht aber das Erstarren oft augenblicklich vor sich. Von concentrirten Säuren wird es beim Erhitzen damit zerstört; von verdünnten nicht aufgelöst. Alkalien lösen es auf, durch Säuren wird es aus der Lösung wieder gefällt; auch in kohlensauren Alkalien und in Ammoniak ist es in der Wärme löslich. Die Niederschläge, welche eine alkoholische Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen erzeugt, enthalten kein Peucedanin, sondern sind nur die durch Alkohol gefällten Salze. Nur mit essigsaurem Kupferoxyd wird ein Niederschlag erhalten, welcher aus 2 At. Peucedanin und 3 Atom Kupferoxyd besteht. Bei der trocknen Destillation liefert es keine ammoniakalischen Produkte. Ein wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestelltes Peucedanin hinterließ beim Auflösen in Äther eine weiße, pulverige Substanz, die sich mit dem Peucedanin bis auf die Unauflöslichkeit in Äther gleich verhielt.

Phosphor. Der Phosphor wird in neuerer Zeit als Vertilgungsmittel der Ratten und Mäuse angewendet. Wenn man 15—20 Gr. Phosphor unter 1 Unze heißen Wassers schmelzen läßt, dann durch Schütteln fein zertheilt und sammt dem Wasser mit einer Unze Waizen- oder Kornmehl nebst einer ½ Unze Zucker zu einem Teig anknetet, so hat man ein sehr schnell und sicher wirkendes Gift. Da dieses Gift nach einiger Zeit seine Wirkung verliert, so kann man etwas Schmalz oder Butter hinzusetzen, um den Phosphor einzuhüllen, wodurch sich dasselbe besser hält. Simon empfiehlt folgendes Verhältniß der Ingredienzien: 2 Drachmen Phosphor läßt man in 3 Unzen warmem Wasser schmelzen, hierauf im Mörser rasch mit 3 Unzen Waizenmehl vermengen und nach dem völligen Erkalten mit 4 Unzen gebratener Butter und 2 Unzen Zucker zusammenkneten. Diese lattwergenartige Masse soll seine Wirksamkeit jahrelang behalten, weil der Phosphor durch die Butter geschützt ist. Es wäre vielleicht nach Buchner (Rep. XXXII. S. 389) zweckmäßiger, zuerst den Phosphor in der schmelzenden Butter aufzulösen und zu vertheilen, und dann erst das Mehl, den Zucker und das Wasser hinzuzufügen.

Quercin. Das Eichenrindenbitter wurde schon früher von Gerber dargestellt, doch erst in neuerer Zeit von demselben in reinem Zustande erhalten. Es reiht sich an das Salicin und Phlorrhizin, ist krystallisirbar, hat aber keine alkalischen Eigenschaften und kann auf gleiche Weise wie jene Stoffe dargestellt werden (B. Rep. XXXII. S. 227). Die Eichenrinde wird nämlich mit Wasser, welches mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure angesäuert ist, ausgekocht; aus dem Decoct entfernt man die Schwefelsäure nebst Gerbsäure mit Kalkmilch, was an schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Bittererde aufgelöst bleibt, wird durch kohlensaures Kali zersetzt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit dampft man zur dünnen Extractconsistenz ab, setzt 80procentigen Alkohol hinzu, den man durch Destillation und Abrauchen wieder entfernt und überläßt nun die rückständige concentrirte Flüssigkeit der Ruhe. Nach einigen Tagen schießt das Quercin in gelben Krystallen an, welche nach dem Reinigen und Umkrystallisiren weiß erscheinen. Man kann das

Digitized by Google

Quercin auch ohne Hülfe der Schwefelsäure erhalten, wenn man die Eichenrinde mit Kalkmilch auskocht, aus dem Decoct mit kohlensaurem Kali den Kalk ausfällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, abraucht, dann mit Alkohol und Kohle reinigt. Das Quercin erscheint in kleinen, weißen Krystallen, es hat keinen Geruch (der Geruch des Eichenrindendecocts rührt von einer andern, nicht krystallisirbaren Substanz her, welche in der Mutterlauge extractartig bleibt), aber einen sehr bittern Geschmack; es ist schon in kaltem Wasser, leichter in heißem auflöslich. Verdünnter Alkohol löst davon weniger auf als das Wasser. Absoluter Alkohol, Äther und Terpentinöl lösen dasselbe nicht auf. Vitriolöl, es nach und nach gelb, orange und braun färbend, ertheilt ihm aber nicht, wie dem Salicin, eine rothe Färbung. Salpetersäure färbt es beim Erhitzen rothgelb. Es geht weder mit den Säuren, noch mit den Alkalien Verbindungen ein. Die jüngern Zweige des Eichbaums enthalten nur wenig Quercin, man hat sich daher zur Darstellung desselben der Rinde von älteren Ästen und vom Stamme zu bedienen.

Rumicin. Das Rumicin, welches, wie bereits im 1. B. S. 736 erwähnt wurde, wahrscheinlich mit dem dort beschriebenen Rheïn identisch ist, wird nach Riegel (Jahrb. f. prakt. Pharm. IV. S. 72) aus der Wurzel von Rumex obtusifolius (Radix lapathi) auf folgende Weise dargestellt: Gröblich gepulverte Wurzel wird so lange mit Äther ausgezogen, bis derselbe nichts mehr auflöst. Von der ätherischen Lösung wird der Äther abdestillirt, wo aus dem Rückstand sich beim Erkalten das Rumicin ausscheidet. Man preßt dasselbe zwischen Fließpapier und löst es nach dem Trocknen in kochendem Alkohol von 75°. Aus der heiß filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine, schön gelb gefärbte Krystalle von Rumicin ab. Das Rumicin besteht aus kleinen, körnigen und warzenförmig zusammengehäuften Krystallen, die getrocknet als ein körniges Pulver erscheinen. Es besitzt eine schöne hochgelbe Farbe, färbt den Speichel hochgelb, und hat einen eigenthümlichen, schwach reitzenden Geruch und einen schwach bitterlichen Geschmack. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther aber nur wenig, sowie auch in Ölen und Schwefelkohlenstoff. Die Auflösungen, eine mehr oder weniger gelbe Farbe besitzend, werden durch Ammoniak in Hellroth bis in tief Purpurroth übergeführt. Beim vorsichtigen Erhitzen wird das Rumicin zum Theil verändert verflüchtigt; im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es zu einer dunklen, rothbraunen Flüssigkeit, entwickelt weiße Dämpfe und hinterläßt eine aufgequollene Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Salpetersäure löst das Rumicin in der Hitze mit rother, bald in Gelb übergehender Farbe auf, ohne es jedoch zu verändern, da Wasser dasselbe aus der salpetersauren Lösung unverändert ausfällt. Von Vitriolöl wird es in der Hitze zersetzt. Alkalien geben mit dem Rumicin dunkelrothe, in Wasser lösliche Verbindungen.

Rutin. Ist nach Weiß in der Ruta graveolens enthalten und wird durch Ausziehen mit Essig in der Wärme, Hinstellen des Auszugs, Abwaschen des ausgeschiedenen Rutins mit Wasser und Äther, Auflösen in kochen-

Digitized by Google

dem Alkohol und Verdunsten der Lösung zur Trockne erhalten. Es ist ein gelbes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in der Hitze, die Lösungen sind gelb.

Tabak. Zeise hat über die Produkte der trocknen Destillation des Tabaks und über die Bestandtheile des Tabakrauchs Versuche angestellt, die im Journ. f. pr. Chem. XIV S. 383 und in Lieb. Ann. XLVII S. 212 beschrieben worden sind. Die trockne Destillation des Tabaks liefert, außer einer großen Menge der gewöhnlichen eigentlichen Gasarten, eine theerartige oder vielmehr fettartige Substanz, aus welcher durch eine neue Destillation ein flüchtiges Öl erhalten wird, und eine wässerige Flüssigkeit, bestehend aus kohlensaurem und buttersaurem Ammoniak. Unterwirft man diesen wässerigen Theil mit Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure der Destillation, so ist das Destillat im Wesentlichen eine Auflösung von Buttersäure. Es ist dies der erste Fall, wo die Bildung der Buttersäure durch Zerstörung eines Körpers in der Wärme nachgewiesen ist, und zwar liefert der Tabak die Buttersäure in bedeutender Menge. Der Rückstand, welcher bei der Destillation der theerartigen Masse bleibt, gibt mit Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bei einer neuen Destillation ein neues leichtes Öl von angenehmem Geruch und was jetzt als Residuum in der Retorte verbleibt, ist eine harzartige Substanz, aus welcher Aceton einen Stoff auszieht, der sich dem Paraffin ganz ähnlich verhält.

Wird der Tabakrauch durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, so scheidet sich ein gelbgrauer, schleimiger Körper aus, welcher, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, an der Luft sehr schnell eine braunrothe Farbe annimmt. Nach dem Trocknen ist er pulverförmig, unlöslich nicht allein in Wasser, Alkohol und Äther, sondern selbst in Kalilauge und verdünnten Säuren. Er hat keinen Geruch; bis zu einem gewissen Punkt erhitzt, verkohlt er sich. Derselbe Stoff kommt in dem an buttersaurem Ammoniak reichen Wasser vor, welches man bei der trocknen Destillation des Tabaks erhält, und scheidet sich hier beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus. Die Kalilauge, durch die man den Tabakrauch in hinreichender Menge hat gehen lassen, enthält ausser Brandöl, Brandharz, Ammoniak, Kohlensäure und ein wenig Essigsäure, auch noch, und zwar in bedeutender Menge, Buttersäure. Die Bestandtheile des Tabakrauches, sowie der bei der trocknen Destillation des Tabaks erhaltenen Produkte, sind folglich: ein eigenthümliches Brandöl, Buttersäure, Kohlensäure, Ammoniak, Paraffin, Brandharz und ausserdem Wasser, sowie etwas Essigsäure, mehr oder weniger Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas. Kreosot bildet sich hierbei nicht; aus diesem Grunde vielleicht ist der Tabakrauch weit weniger scharf, namentlich die Augen weit weniger angreifend, als der Holzrauch. Nicotin wurde von Zeise in den Destillationsprodukten des Tabaks nicht aufgefunden. Melsens (pharmac. Centralblatt 1844 S. 237) hat sich aber von dessen Gegenwart überzeugt, wenigstens unter den Produkten, die der beim Rauchen in Pfeifen verbrennende Tabak liefert. Bekanntlich hat die in den sogenannten

Digitized by Google

Stiefeln der Tabakspfeifen sich ansammelnde Flüssigkeit eine energisch tödtliche Wirkung auf kleinere Thiere; die narkotischen Wirkungen des Tabaksrauchs sind auch bekannt genug. Diese Wirkungen stehen auch im direkten Verhältniß der sogenannten Stärke oder Schwere der Tabake. Melsens leitete den Rauch von rohem, sehr starkem Virginien-Tabak durch mehrere Woulf'sche Flaschen, deren erste nichts, die zweite etwas Wasser, die dritte und vierte verdünnte Schwefelsäure enthielten. In den ersten beiden Flaschen condensirte sich eine braune, alkalisch reagirende, eckelhaft riechende, mit Säuren aufbrausende, mit Ätzkali Ammoniak entwickelnde wässerige Flüssigkeit, nebst einer Quantität halbflüssiger, in Alkohol löslicher, theerartiger Produkte. Die Schwefelsäure in der letzten Flasche färbte sich fast schwarz, der Geruch war nicht so intensiv, die theerartigen Bestandtheile fester und harzartiger. Die wässerige Flüssigkeit der ersten Flaschen wirkt äußerst giftig nach Versuchen an Hunden. Sättigt man sie durch eine Säure, filtrirt die theerartigen Stoffe ab, versetzt das Filtrat mit Kalkmilch, destillirt, sättigt das alkalische Destillat mit einer Säure und dampft ab, so erhält man, die sich abscheidenden theerartigen Flocken absondernd, eine braune Flüssigkeit, die, mit Ätzkali versetzt, viel Ammoniak entwickelt und eine leichte ölige Flüssigkeit abscheidet, die, in Äther aufgelöst und nach Verdunstung des letztern durch Destillation über Ätzkalk im Wasserstoffstrome rektifizirt, sich wie Nicotin verhält. Die theerartigen Produkte des Tabakrauchs geben, mit viel Wasser destillirt, zuerst ein leichtes, braunes, sehr scharfes, empyreumatisches Öl, und einen schwarzen, pechartigen, in Alkohol löslichen Rückstand. Das Öl, wenn es über Chlorcalcium entwässert und rektifizirt ist, kocht bei 140°, sein Siedpunkt steigt allmählich bis 300°, wobei das Öl nach und nach gelb, grün und zuletzt wieder braun wird und seinen ursprünglichen Geruch verliert.

Tinctura pimpinellae. Die Wurzeln der Pimpinella saxifraga werden häufig mit den Wurzeln von Athamanta Oreoselinum verwechselt und die mit letztern bereitete Tinktur gibt beim Verdampfen einen Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, augenblicklich den Geruch der Baldriansäure entwickelt, welches nicht der Fall ist, wenn die Tinktur mit den ächten Pimpinellwurzeln bereitet wurde (s. oben S. 311 u. 454).

Unguentum Cantharidum. Statt des Blasenpflasters und der blasenziehenden Salbe wird jetzt häufig der mit Cantharidinum oleosum bereitete blasenziehende Taffet oder Zugtaffet angewendet. Man bereitet eine ätherische Cantharidentinktur, unterwirft dieselbe der Destillation, um den Äther abzuziehen, und erhält so ein dickes Öl von bedeutender blasenziehender Eigenschaft (des Catharidinum oleosum). Von diesem Öl nimmt man 1 Theil und von gelbem Wachs 2 Theile, mischt sie unter Anwendung einer sehr mäßigen Wärme und streicht diese Mischung auf Wachstaffet auf. Man muß diesen Taffet nur in kleinen Quantitäten bereiten und ihn in einem wohl verschlossenen Gefäß aufbewahren.

Digitized by Google

Ein blasenziehendes Papier (Charta vesicatoria) wird folgendermassen angefertigt: 3 Loth gelbes Wachs, 2 Loth Canthariden-Öl, 6 Quintlein Wallrath und 2 Quintlein venetianischer Terpentin werden zusammengeschmolzen und die halb erkaltete Masse wird auf Papier dünne ausgezogen.

Unguentum Hydrargyri chloro-jodati. Zur Bereitung dieser Salbe wird zuerst Queckfilber-Chlorjodid auf folgende Weise dargestellt: Man nimmt gleiche Theile Queckfilbersublimat und Queckfilberjodid, löst das erstere in einer hinreichenden Menge Alkohol, fügt dann von dem rothen Queckfilberjodid (1. B. S. 866) allmählig hinzu, bis sich nichts mehr auflöst und läßt den Alkohol in einer Porcellanschale verdunsten. Von diesem Präparat wird 1 Theil mit 160 Theilen Schweinefett zur Salbe innigst vermengt.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Nach Heusler (B. Repert. 34 S. 79) kann man, Äther zu Hülfe nehmend, in weniger als einer Stunde die Salbe vollenden. Man nimmt 6 Unzen reines Queckfilber, 2 Unzen Hammeltalg und 5 Unzen Schweinefett und reibt sämmtliche Ingredienzien, von Zeit zu Zeit 1 Drachme Äther zusetzend, bis zur völligen Vereinigung, welche schon nach kurzer Zeit so vollständig erfolgt, daß man selbst mit der Loupe keine Kügelchen mehr zu erkennen vermag. Der Verbrauch an Äther beträgt etwa 7 Drachmen.

Uranium. Uran. Das im 2. B. S. 742 beschriebene Uranmetall ist Uranoxydul und Peligot stellte die Hypothese auf, daß dieses Oxydul sich ganz wie ein organisches Radikal, wie ein einfaches Element verhalte. Das eigentliche Uranmetall wird dargestellt, wenn man möglichst schnell, um das Anziehen von Wasser zu vermeiden, in einen kleinen Platintiegel ein höchstens 10 Grammen betragendes Gemenge von 1 Thl. Kalium und 2 Thl. Einfachchloruran bringt, den Deckel mit Draht festbindet und über der Lampe erhitzt. Die Zersetzung erfolgt unter Erglühen des Tiegels, wobei ein Theil der Masse herausgeschleudert wird, daher es rathsam ist, den Tiegel vor dem Erhitzen in einen größeren zu setzen. Nach erfolgter Einwirkung bringt man die Lampe wieder unter den Tiegel, diesen heftig erhitzend, um das übrige Kalium zu verflüchtigen, und durch Schmelzung des Chlorkaliums dem Uran mehr Zusammenhang zu ertheilen. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen, wo das Uran zurückbleibt. Eine andere Methode, Uran darzustellen, besteht darin, daß man die Lösung des Uranoxyd-Ammoniaks in Salzsäure mit überschüssigem Salmiak und gleichviel Kochsalz versetzt, und das zur Trockne abgedampfte Gemisch im bedeckten Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiak und bis zum Schmelzen des Kochsalzes, welches den Luftzutritt abhält, erhitzt. Aus der erkalteten Masse zieht kaltes Wasser das Kochsalz, und das Uran bleibt.

Das Uran erscheint theils als ein schwarzes Pulver, theils ist es an den Wandungen des Tiegels zu silberglänzenden Blättern und Faden zu-

Digitized by Google

sammengeschweißt, die gefeilt werden können und etwas ductil zu seyn scheinen. Wird das Uran bei Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt es mit lebhaftem Glanz zu Oxydoxydul, welches früher für Uranoxyd gehalten wurde. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

Vitrum. Glas. Das oben S. 385 erwähnte Trübwerden des Glases bei längerem Kochen desselben mit Wasser, wird, nach Reinsch, besonders durch Ammoniakentwicklung begünstigt, findet daher vorzüglich an Stallfenstern u. s. w. statt. Fikenscher hat in erblindetem Glas Wasser gefunden, und nach Kastner werden besonders Gläser, welche überschüssiges Alkali enthalten, leicht blind. Ich bemerkte, daß Glaskolben, in denen man ein Gemenge von Salpetersäure und Salmiak erhitzte, so weich und dünn wurden, daß man sie leicht mit einer Nadel durchstechen konnte. Diese Zerstörung des Glases findet auch bei weißen, sehr kalihaltigen Gläsern durch längeres Stehen von concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure darin statt. Die Gläser, mürbe werdend, bekommen Risse und fallen auseinander. Nach Wackenroder's Beobachtung übt ätzende Natronlauge eine gleiche zerstörende Wirkung auf weiße Glasflaschen aus. Grünes Glas wird sowohl von Säuren, als von Alkalien weit weniger angegriffen.

Zur Ausmittelung des Arsens. Zusatz zu S. 120. Fresenius hat in den Annalen der Chemie und Pharmacie B. XLIX S. 287 ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungsfällen beschrieben, auf welche Abhandlung ich verweise und aus derselben nur Folgendes entnehme:

Die zu untersuchende verkleinerte Substanz wird in einer Porcellanschale durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser in einen dünnen Brei verwandelt, hierauf die Schale im Wasserbade erhitzt und nach und nach so viel chlorsaures Kali zu der heißen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb und völlig dünnflüssig geworden ist. Nachdem man noch 2 Drachmen chlorsaures Kali zugesetzt hat, bringt man das Ganze nach dem Erkalten auf ein leinenes Tuch, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus, verdampft sämmtliche Flüssigkeiten bis auf 1 Pfund Rückstand, vermischt diesen mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, bis ihr Geruch merklich hervortritt, verjagt den Überschuß derselben durch's Erhitzen und leitet nun in die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis alles befeuchtet ist, worauf das Ganze wieder getrocknet wird. Der getrocknete Rückstand wird zur Zerstörung der beigemengten organischen Stoffe durch Vitriolöl in der Wärme verkohlt, dann die verkohlte Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen, der erhaltenen, wasserhellen, arsenhaltigen Flüssigkeit etwas Salzsäure zugesetzt und wieder durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Der jetzt erhaltene Präcipitat wird auf ein kleines

Digitized by Google

Filter gebracht und noch feucht ſo lange mit Ammoniak behandelt, als dieſes etwas auflöſt. Die ammoniakaliſche Löſung wird im Waſſerbade zur Trockne verdunſtet und das auf dieſe Weiſe rein erhaltene Schwefelarſen zur Reduktion verwendet. Die Reduktion bewerkſtelligt Freſenius in einem beſonders dazu eingerichteten Apparat, nachdem der Schwefelarſen mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen trocknem kohlenſauren Natrum und 1 Theil Cyankalium beſtehenden Gemenges zuſammengerieben worden iſt.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Verbesserungen.

Seite	7	Zeile	25	von oben statt Tribonlat lies Tribulet.
„	„	„	„	„ „ Annalen lies Archiv.
„	13	„	19	v. oben statt Destillation lies Krystallisation.
„	19	„	20	v oben ist vor Blutlaugensalz 8 Th. einzurücken.
„	40	„	17	v. unten statt Eisenoxydullösung lies Eisenoxydlösungen.
„	43	„	5	v. oben statt Keratin lies Kreatin.
„	51	„	19	v. oben statt Fritzche lies Fritzsche.
„	51	„	25	
„	53	„	4	
„	57	„	4	v. oben statt Harchand lies Marchand.
„	57	„	4	v. oben statt Deflalande lies Delalande.
„	68	„	20	v. unten statt Capann lies Capaun.
„	75	„	3	v. oben ist nach wird „in Wasser gelöst und mit Eisenspähnen vermischt“ einzurücken.
„	78	„	4	v. unten ist nach aufgelöstes „saures“ einzurücken.
„	91	„	18	v. oben statt Ezelechowsky lies Czelechowsky.
„	109	„	9	v. oben statt Sulphuris lies Antimonii.
„	160	„	2	v. oben statt Schnedermann lies Winkler.
„	163	„	8	v. oben statt Bearbeitung lies Bereitung.
„	196	„	9	v. unten statt Chodner lies Chodnew.
„	255	„	2	v. unten ist „Alkohol“ zu streichen.
„	266	„	12	v. unten ist nach das „Bernstein“ einzurücken.
„	269	„	8	v. oben statt Schaugnessey lies O'Saugnessey.
„	277	„	19	v. unten ist nach Digestion das, zu streichen.
„	290	„	16	v. unten statt über lies üben.
„	297	„	16	v. unten statt des lies das.
„	298	„	15	v. oben ist nach zerfällt „man“ zu streichen.
„	299	„	24	v. oben statt Daxtillat lies Destillat.
„	301	„	19	v. oben statt H36 lies H56.
„	301	„	27	ebenso.
„	301	„	27	v. oben statt 2H O2 lies 2H2 O.
„	303	„	10	v. oben ist nach darauf „zu“ einzurücken.
„	332	„	1	v. unten statt von lies „vor“.
„	333	„	6	v. unten statt Eisen lies Platin.

Digitized by Google

Seite 364	Zeile 7	v. oben	ſtatt ſich lies es.
„ 382	„ 14	v. unten	ſtatt Platin lies Platinchlorid.
„ 418	„ 10	v. unten	iſt „die“ zu ſtreichen.
„ 418	„ 3	v. unten	iſt nach Kohlengold „lezteres“ einzurücken.
„ 422	„ 19	v. unten	iſt nach 35 „fettes“ einzurücken.
„ 425	„ 13	v. unten	iſt nach „Natrum“ „löſung“ einzurücken.
„ 434	„ 12	v. oben	ſtatt Abſnld lies Abſud.
„ 444	„ 15	v. oben	iſt nach Aricin „(ſ S. 120)“ einzurücken.

Digitized by Google

Register.

A.

	Seite
Acetal	1
Aceton	1
Acetum	3. 409
Acetyl	2
Acetylige Säure	93
Acetyloxydhydrat	93
Acidum aceticum	5. 410
— arsenicosum	11
— arsenicicum	11
— benzoicum	14. 411
— boracicum	15. 412
— borussicum	17. 412
— bromicum	25
— cahinicum	25
— caincae	25
— carbonicum	26
— chinicum	34
— chloricum	35
— cinnamomicum	35. 421
— citricum	36. 420
— fluoricum	419
— formicium	38. 422
— gallicum	39
— hydriodicum	40
— hydrobromicum	41
— lacticum	41. 422
— malicum	45
— meconicum	47. 424
— muriaticum	48. 349. 425
— nitricum	49. 425
— nitrosum	51
— oxalicum	54
— phosphoricum	57. 428
— phosphorosum	61
— pyro-tartaricum	82
— succinicum	64. 428
Acidum sulphurosum	349
— sulphuricum	65. 319
— tannicum	74
— tartaricum	82. 429
Acoritharz	357
Äpfelsäure	45
Äthalsäure	281
Aether	82. 350
Aether chloricus	431
— oxymuriaticus	267
Ätherſäuren	87
Äthylcyanür	86
Äthyloxyd	82
Äthyloxyd, phosphorſaures	88
Äthyloxyd, ſchwefelſaures	87
Äthyloxydhydrat	88
Äthyloxydſalze	86
Äthyloxydſalze, ſaure	87
Äthylſchwefelcyanür	86
Äthylſulphür	85
Akrolein	273
Alumina	94
Alaun	71
Alaunerde	94
Alaunerde, eſſigſaure	7
Alaunſchieferöl	318
Albuminoſe	347
Alkohol	88. 350. 430
Aldehyd	93
Aldehydſäure	93
Alkali, flüchtiges	94
Alkargen	94
Alkarſin	94
Aloebitter	220
Aloeresinſäure	220
Aloetinſäure	220

Digitized by Google

	Seite
Ameisensäure	38. 422
Ammoniacum	94. 432
— arsenicicum	13
— formicicum	38
— muriaticum	350
— phosphoricum	61
— sulphuricum.	70
Ammoniak	94
— ameisensaures	38
— arsenikſaures	13
— cyanſaures	202
— eſſigſaures	7
— euchronſaures	452
Ammoniak, Harz	357
— hydrothionſaures	96
— kohlenſaures	27
Ammoniakſalze	95
Ammoniakſeife	452
Ammoniak, phosphorſaures	61
— ſaures, phosphorſaures	61
— ſchwefelcyanwaſſerſtoffſaures	205
Ammonium-Amalgam	95
Ammoniumgoldcyanid	419
Ammoniumgoldcyanür	418
Ammonium aceticum	7
— carbonicum	27
— jodatum	243
— muriaticum	175
— muriaticum martiatum	177
— sulphuratum	350
Amyl	314
Amylum	98
— dauci	99
Amygdalin	96
Angelicaſäure	432
Angelicin	492
Angelica-Bitterſtoff	433
Anilin	239
Anthranilſäure	239
Antimon	100
Antimonige Säure	103
Antimonium	100. 433
— diaphoreticum	103
— jodatum	245
Antimonleber	109
Antimonoxyd	100
Antimonpersulfid-Natrium	110
Antimonpersulfid	108
Antimonſäure	103
Apiin	434
Apirin	434
Aqua	111
— aromatica	113
— amygdalarum amararum	113
— asae foetida	114
— aurantiorum cort.	114
— — florum	114
— calcis	148
— chamomillae	114
— cinnamomi	115
— citri	115
— cochleariae	115
— destillata	112
— flor. aurant.	434
— gentianae	115
— laurocerasi	115. 434
— melissae	116
— menth. crisp. et pip.	116
— opii	116
— rosarum	116
— rubi idaei	117
— rutae	117
— salviae	117
— sambuci	117
— valerianae	117
Arabin	232
Argentum	117
— jodatum	244
— nitricum	52. 351
— oxydatum	118
Argilla acetica	7
— sulphurica	71
Aricin	120
Arſenbrechweinſtein	14
Arsenicum	120. 436
— jodatum	244
Arſenige Säure	11
Arſenigſaure Salze	12
Arſenik	120
Arſenſaure	12
Arſenwaſſerſtoff, feſter	131
Arſenwaſſerſtoffgas	130
Arthanitin	131
Asa foetida	357
Assamar	437
Atropin	131
Aurum	133. 432
— hydrocyanicum	80

Digitized by Google

	Seite
Aurum jodatum	245
— muriaticum	176
— praecipitatum	134
B.	
Baldrianſäure	311
Balsamum copaivae	137
— peruvianum	138
Baregin	138
Baryt	139
Baryta	139
— carbonica	351
Baryta muriatica	176
Baryt, cyanſaurer	201
Baryum jodatum	243
Baſſorin	232
Bdelliumharz	357
Bebeerin	439
Bebeerinſäure	440
Beifußöl	291
Belladonnin	133
Benzamid	141
Benzidam	411
Benzil	142
Benzoe	357
Benzoeſäure	14
Benzoin	142
Benzoyl	140
Benzoylwaſſerſtoff, ameiſenſaurer	142
— benzoeſaurer	142
Berberin	142
Berlinerblau	23
Bernſteinſäure	64
Bernſteinunterſchwefelſäure	429
Betulin	143
Bichloriſatin	238
Birkentheer	312
Bismuthum nitricum	53
Bifuccinamid	429
Blattgrün	185
Blauſäure	17
Blei, eſſigſaures	9
Bleichſalze	165. 171
Bleicyanür	340
Bleieſſig	9
Bleiglätte	338
Bleioxyd	337
— chromſaures	340
— flohfarbenes	338
Bleioxyd, rothes	338
Bleioxydhydrat	338
Bleioxydul	337
Bleiweiß	33
Blutkörperchen	376
Blutlaugenſalz	21. 414
Blutroth	377
Borarſäure	15
Borarweinſtein	79
Borneen	310
Braunkohlenöl	316
Brechweinſtein	79
Brenzgallusſäure	40
Brenzweinſteinſäure	82
Brom	143
Bromäther	145
Bromäthyl	145
Brombenzoyl	140
Bromcyan	445
Bromeiſen	144
Brometum ferricum	144
Bromium	143
Bromkalium	144
Bromſäure	25
Bromſtärkmehl	99
Brom und Metalloxyde	144
Bromwaſſerſtoffäther	145
Bromwaſſerſtoffſäure	41
Brucin	145
Brunolſäure	317
Bryonia Stärkmehl	99
Butterolſäure	349
Butterſäure	349
Butterſäureäther	379
C.	
Caffein	146
Caincabitter	23
Caincaſäure	25
Calcaria	148
— muriatica	176. 352
— phosphorica	63
— sulphurica	352
— usta	351
Calcium jodatum	244
Calomel	177
Campher	149
Campher	150. 440
Camphin	441

Digitized by Google

	Seite
Camphogen	150
Campholen	150
Camphokreosot	441
Camphoresin	442
Caoutschuk	151
Capsicin	151
Carbo	151
Carbo carnis	154
Carbonium	151
— jodatum	244
— trichloratum	442
Carbo spongiae	443
Caramel	371
Carduibenedictenbitter	446
Cathartin	443
Carvacrol	293
Carven	293
Casein	347
Catechin	76
Catechugerbsäure	76
Catechusäure	76
Causticum viennense	251
Cera	282
Cerasin	233
Charta exploratoria rubefacta	351
Chinagerbsaure	77
Chinagerbstoff	77
Chinasäure	25
Chinin	155
— chinasaures	157
— citronensaures	157
— essigsaures	80
— gerbsaures	157
— milchsaures	443
— salpetersaures	157
— schwefelsaures	155
Chininsalze	155
Chinium	155
— aceticum	10
— chinicum	157
— citricum	157
— nitricum	157
— sulphuricum	155
— tannicum	157
Chinoidin	157
Chinolein	159
Chinovabitter	159
Chinoyl	35, 160
Chlor	162

	Seite
Chloräther	431
Chloranil	239
Chlorbarium	176
Chlorblei	340
Chlorcalcium	176
Chlorchlorsäure	166
Chlorcyanwasserstoff	204
Chloressigsäure	6
Chlorige Säure	166
Chlorisatin	238
Chlorkalk	172
Chlorkampher	441
Chlornatrum	171
Chlorophyll	185
Chlороxydul	166
Chlorsäure	35, 168
Chlorüberchlorsäure	170
Chlorquecksilber	177
Chlorzink	184
Chlorzinn	183
Chondrin	187
Chrom	187
Chromchlorid	446
Chromhaltige organische Säuren	446
Chromhyperoxyd	445
Chromium	187
Chromoxyd	187, 444
Chromoxydkali, kleesaures	189
Chromsäure	189, 445
Chrysanilsäure	239
Chrysen	317
Chymosin	325
Cicutin	191
Cinchonin	161
Cinchovatin	442
Cinnamyl	296
Cinnamylsäure	421
Cnicin	446
Cobaltum nitricum	352
Cocusbutter	278
Cocusnußöl	278
Coniin	192
Coniin, salzsaures	192
Copaivabalsam	237
Corydalin	192
Crotonin	192
Crotonsäure	193
Cubebin	193
Cuminol	297

Digitized by Google

	Seite
Cuminsäure	297
Cuprum	194
— aceticum	8
— nitricum	54
— oxydatum	351
— phosphoricum	64
— sulphurico-ammoniatum	71
— sulphuricum	71
Curcumin	198
Cusparin	199
Cyan	199
Cyanäthyl	204
Cyaneisen	20
Cyaneisenkalium	21
Cyanetum Kalii	19
Cyangold	20. 417
Cyangoldammonium	418
Cyangold-Kalium	417
Cyankalium	19
Cyannaphtha	204
Cyanöl	290
Cyanplatinkalium	336
Cyansäure	202
Cyanschwefelwasserstoff	206
Cyanürsäure	202
Cyanzink	20. 207
Cyanuretum Auri	20
Cyanwasserstoffäther	204
Cyanwasserstoffsäureäther	86
Cyclamin	131
Cymen	297
Cymmol	295
Cytisen	207

D.

Dahlienöl	292
Daturin	208
Delphinin	208
Dextrin	208
Diamant	151
Diosmin	209
Dividivi	76
Druckerfirniß	272
Dumasin	2

E.

Eichenborke	76
Eisen, arsensaures	14
Eisen, essigsaures	8
Eisen, kohlensaures	31
— milchsaures	44
— salpetersaures	54
— schwefelsaures	72
— zitronensaures	228
Eisenbaum	229
Eisenblausäure	415
Eisenblausäure, rothe	417
Eisenbromid	144
Eisenbromür	144
Eisenchlorid	177
Eisenchlorür	176
Eisencyanür	20
Eisenoxydhydrat, 3faches	228
Eisensalmiak	177
Eisensäure	229
Eisenwasserstoff	230
Eiweißstoff	345
Elaën	210
Elaidin	287
Elaidinsäure	287
Elaldehyd	93
Elaterin	210
Elemiharz	358
Emetine	210
Emplastrum adhaesivum	211
— cerussae	211
Englisch Pflaster	211
Erythroprotid	342
Esenbeckin	212
Essig	3
Essiggeist	1
Essigsäure	5
Euchlorine	166
Euchron	452
Euchronsäure	452
Eupatorin	212
Euphorbiumharz	358
Eupion	213
Extracta	213
Extractum aloës	219
— artemisiae	219
— chinae frig.	220
— granati	220
— liquiritiae	221
— mezerei	221
— monesiae	221
— nuc. jugl.	221

Digitized by Google

Seite

Extractum opii 222
— phellandr. 222
— rhei 223
— sambuc. aether. 223
— tamarind. 223
— taraxaci 223
— valerianae 223

F.

Farina 447
Fel tauri 224
Ferment 225
Fermentole 314
Ferridcyan 23
Ferridcyankalium 354
Ferridcyanwasserstoffsäure 23
Ferrocyan 23
Ferrocyanide 23
Ferrocyankalium 23
Ferrocyanüre 23
Ferrocyanwasserstoffsäure 23
Ferrum 227
— aceticum 8
— arsenicicum 14
— carbonicum 31
— citricum 228
— hydrobromicum 144
— hydrocyanicum 20. 23
— jodatum 228
— lacticum 44
— muriaticum oxydulatum 176
— — oxydatum 177
— nitricum 54
— sulphuricum 72
— — oxydatum 72
Fettsäure 274. 286
Firniß 272
Fibrin 347
Flavean 396
Flaveanwasserstoffsäure 396
Flußsäure 419
Fleischkohle 154
Fluorkalium 230
Formal 231
Fruchtzucker 370
Fuligo 231
Fuselöl 313. 314

G.

Galbanum 358
Galipot 365
Gallensäure 225
Gallussäure 39
Gelatina 231
Gerbsäure 74
Gerbstoff 74
Glas 385
Glucinsäure 371
Glycerin 231
Glycerylоxyd, ölsaures 286
— talgsaures 284
Gold 133
— blausaures 20
Goldchlorid 176
Goldcyanid 418
Goldcyanür 417
Goldpurpur 135
Goldschwefel 108
Goldschwefelsalz 110
Graphit 152
Guajacharz 358
Guajacsäure 231. 360
Gummi 232
Gummigutt 360

H.

Haematin 233
Haematoxylin 233
Harmalin 234
Harnbenzoesäure 142
Harnstoff, milchsaurer 45
Harnsäure 402
Harze 356
Hefe 225
Hepar Antimonii 109
Hippursäure 142
Holzgeist 315
Honigsteinsäure 451
Hopfenöl 300
Humin 234
Humus 234
Humussäure 234
Hydrargyrum 234. 447
— ammoniato-muriaticum 182
— carbonicum 33
— jodatum 239
— muriaticum 177
— nitricum 34. 358
— oxydatum 358
Hydrocralsäure 372

Digitized by Google

	Seite
J.	
Jalappenharz	361
Jamaicin	397
Jervin	236
Indigküpe, kalte	239
— warme	239
Indigo	236
— blauer	237
— weißer	236
Inulin	447
Jodammonium	242
Jodantimon	245
Jodarsen	244
Jodbarium	243
Jodbenzoyl	140
Jodcalcium	244
Jodeisen	246. 448
Jodgold	345
Jodkalium	241. 448
Jodkohlenstoff	250
Jodnatrium	242
Jodoxyd	240
Jodquecksilber	249
Jodschwefel	250
Jodschwefelsäure	449
Jodsilber	245
Jodstärke	240
Jodstickstoff	240
Jodum	240. 448
Jodwasserstoffsäure	40
Jodzink	250. 448
Isatin	237
Isatinsäure	238
K.	
Kaddigöl	300
Kali	251
— aceticum	7. 354
Kali, anderthalbkohlensaures	30
— antimonsaures	101
Kali biarsenicicum	13
— bicarbonicum	30
— bioxalicum	56
Kali, blausaures	19
Kali carbonicum	27. 419
— causticum	358
— chloricum	169
Kali, chlorsaures	169. 446
Kali chromicum	354
Kali chromicum flavum	190
— — rubrum	190
— citricum	37
Kali, cyansaures	200
— doppelt arsensaures	13
— — kohlensaures	30
— essigsaures	7
Kali ferruginoso-hydrocyanicum	21
— formicicum	38
— hydrocyanicum	19. 358
Kali, kohlensaures	27. 419
— myronsaures	305
Kalinatrum, zitronensaures	421
Kali nitricum	52
Kalisalze	251
Kali, schwefelsaures	70
Kali sulphuratum	251
— sulphuricum	70
— tartaric. acid.	79
Kalium jodatum	241
Kaliumeisencyanür	21
Kaliumeisencyanid	416
Kaliumgoldcyanür	417
Kaliumgoldcyanid	419
Kali, zitronensaures	37. 420
Kalizuckersäure	367
Kalkerde	148
Kalk, phosphorsaurer	63
Kalkwasser	148
Kämpherid	252
Karbolsäure	317
Käsestoff	347
Kautschuk	449
Kermes minerale	105
Kieselerde	383
Kieselfluorwasserstoffsäure	354
Knallsäure	203
Knorpelleim	187
Kochsalz	174
Kohlenoxydgas	419
Kopal	252
Königswasser	449
Kohlensäure	26
Kohlenstickstoffsäure	238
Kohlenstoff	151
Kohlenwasserstoff	154
Kohle, thierische	153
Komensäure	47
Kopalfirniß	282

Digitized by Google

	Seite
Korksäure	285
Kreosot	252
Krümmelzucker	270
Kupfer, essigsaures	8
Kupferoxydammoniak, schwefelsaures	71
Kupferoxyd, kohlensaures	195
Kupferoxydul	194
Kupfer, phosphorsaures	64
— salpetersaures	54
— schwefelsaures	71
Kyanol	317

L.

Lac	253
Lackmus	254
Lactucarium	254
Lactucin	255
Lanthan	450
Lecanorin	256
Legumin	256
Leimsüßsalpetersäure	230
Leiocome	257
Leukol	317
Lignon	315
Lilacin	258
Limonin	258
Linin	259
Liquor ammonii caustici	95
— ferri acetici	8
— Labarraquii	171
— pyro-tartar.	82
— stibii muriatici	183
Lithion, kohlensaures	261
Lithionsalze	260
Lithion, schwefelsaures	261
Lithofellinsäure	450
Lithium	260
Lobelin	262
Lupulin	262

M.

Macassaröl	276
Magisterium bismuthi	426
Magnesia muriatica	355
Manganesium carbonicum	33
Manganoxydul	262
— kohlensaures	33
Manna	373
Mannit	262
Margarinsäure	285
Margaron	285
Margaryl	285
Masopin	263
Mastixharz	362
Mehl	447
Mekonsäure	47. 424
Melasinsäure	371
Mel despumatum	263
Mellithsäure	451
Mennige	338
Menthen	301
Menyanthin	264
Meerrettigöl	290
Mercurius solubilis Hahnemanni	54
Mesit	316
Mesiten	316
Mesitylen	2
Messing, weißes	407
Metaldehyd	93
Metapectinsäure	323
Metazinnsäure	387
Methol	317
Methyl	315
Methyloxyd	315
— salicylsaures	300
Miasmen	321
Milch	253
Milchsäure	41. 422
Milchzucker	373
Morphin, essigsaures	10
Morphium	264
— aceticum	10. 266
Moschus artificialis	266
Myristin	277
Myristinsäure	277
Myronsäure	304
Myrosin	304

N.

Naphtha chlorica	267
— nitrica	268
Naphthalin	269
Narcitin	268
Narcotin	269
Natrium jodatum	242
— stibiato-sulphuratum	110
Natrum	268

Digitized by Google

	Seite
Natrum aceticum	7
Natrum, anderthalbkohlensaures	31
Natrum arsenicicum	13
Natrum, arsensaures	13
Natrum carbonicum	30
— — acidulum	31
— — et Kali carbonicum	355
— — chloratum	171
— — chloricum	170
Natrum, chlorsaures	170
— doppeltkohlensaures	31
— essigsaures	7
— kohlensaures	30
Natrum muriaticum	174
— nitricum	52. 425
— phosphoricum	61. 355
Natrum, phosphorsaures	26. 61
— salpetersaures	52. 426
— unterschwefligsaures	68
— zitronensaures	420
Nicotin	269
Nicotinplatinsalz	270
Niederschwefelsäure	69
Nitrogenium	270

O.

Ochsengalle	224
Öle, ätherische	228
Ölsäure	285
Ölsüß	231
Önal	2
Önanthsäure	282
Olea	271
Olein	286
Oleum amygdalarum amararum	289
— anisi	290
— armoraciae	290
— artemisiae vulgar.	291
— asae foetidae	291
— basilici	292
— bergamott.	292
— betulinum	312
— cacao	278
— calami	292
— carvi	292
— cascarillae	294
— chamomill. aeth.	453
— chamomill. rom.	294
— chenopod. ambr.	294
Oleum cinae	294
— cinnamomi	294
— cochleariae	296
— cubebae	296
— cumini	297
— dracunculi	298
— elemi	298
— flor. arnicae	290
— foeniculi	299
— formicarum	299
— Gaulther. procumb.	30
— hyssopi	300
— jecoris aselli	278
— juniperi	300
— laurinum	275
— menth. pip.	300
— — virid.	301
— nucistae expressum	277
— olivarum	275
— palmae	276
— papaveris	274
— petrosel.	301
— phellandr. aq.	302
— philadelph.	303
— pimpinellae	302
— piperis	302
— ricini	274
— rorismarini	303
— rutae	303
— salviae	303
— sambuci	303
— sinap.	303
— spiraeae ulmar.	306
— succini	313
— tanaceti	308
— terebinth.	308. 453
— thujae	312
— valerianae	309
Ölsäure	285
Olibanum	362
Olidinsäure	287
Ononin	318
Opiansäure	269
Opium	454
Opopanax	362
Oreoselinin	454
Oxygenium	319
Oxyprotein	344
Ozon	112

Digitized by Google

	Seite
P.	
Palladium	455
Palmitinsäure	376
Paramid	451
Paridin	322
Pectin	322
Pepsin	325
Peruvianischer Balsam	138
Peucedanin	455
Pflanzenalbumin	344
Pflanzenfibrin	344
Pflanzengallert	323
Phloretin	327
Phloretinsäure	327
Phloridzein	326
Phosphor	328. 456
Phosphor, farbloser	329
Phosphorhydrür	322
Phosphorige Säure	61
Phosphoroxyd	331
— phosphorsaures	311
Phosphorpulver	328
Phosphorsäure	57
Phosphorsilber	119
Phosphorwasserstoffgas	332
Pichurimbohnenöl	302
Pimarsäure	365
Pimelinsäure	382
Pinkfalz	184
Platina	333
Platina muriatica	335
Platinchlorid-Stickstoff	336
Platinirung	337
Platinoxyd	334
Platinsalze	335
Platinschwamm	334
Platinschwarz	334
Plumbum	327
— aceticum	9
— carbonicum	33
— oxydatum	355
— sulphuricum	330
Polychrestsalz	79
Polychrom	340
Polychromsäure	220
Primulin	340
Protein	341
Proteinbioxyd	343
Proteinchlorige Säure	342
Proteinschwefelsäure	341
Proteintritoxyd	342
Protid	342
Pseudoäpfelsäure	372
Pseudoessigsäure	6. 379
Pteleylchlorid	2
Pyren	318
Pyrrhol	317
Q.	
Quecksilber	234
Quecksilber-Arsenjodid	349
Quecksilberchlorid	180
Quecksilberchlorür	177
Quecksilberjodid	349
Quecksilber, kohlensaures	33
Quecksilberoxyd	235
Quecksilberoxydul	235
— knallsaures	203
Quecksilberpräcipitat, weißer	181
Quecksilber, salpetersaures	54
Quecksilbersalze	447
Quecksilbersublimat	180
Quercin	456
R.	
Regenwasser	111
Resinae	356
Rhamnin	365
Rhodan	395
Rhodanwasserstoffsäure	393
Rosolsäure	317
Rubean	395
Rubeanwasserstoffsäure	393
Rumicin	457
Runkelrübenzucker	369
Ruß	231
Rutin	457
S.	
Saccharum	360
Sachulmin	371
Sachulminsäure	371
Salicetin	374
Salicin	374
Salicylige Säure	307
Salicylimid	308
Salicylsäure	308
Saligenin	376

Digitized by Google

	Seite
Salmiak	175
Salpeter	52
Salpeternaphtha	268
Salpetersäure	49. 425
Salpetrige Säure	51
Salpetrigsaure Salze	52
Salze, zinnsaure	388
Salzsäure	48. 425
Sanguinarin	389
Sanguis	376
Santonin	381
Sapo	378
Sauerkleesalz	56
Sauerkleesäure	54
Sauerstoff	319
Scammonium	362
Schillerstoff	340
Schleim	232
Schleimzucker	373
Schlippisches Salz	110
Schwefelbaryum	139
Schwefelbenzoyl	146
Schwefel-Biacis-Jodid	449
Schwefelblausäure	205
Schwefelcalcium	148
Schwefelcyan	204. 395
Schwefelcyan-Ammonium	205
Schwefelcyanblei	206
Schwefelcyanwasserstoff	395
Schwefelkohlenstoff	392
Schwefelkupfer	197
Schwefelleber	251
Schwefeloxyd	67
Schwefelsäure	65
Schweflige Säure	60
Schwefligsaures Natrum-Platinoxydul	336
Senfölammoniak	306
Silber	117
Silberoxyd	118
Silberoxyd, knallsaures	204
Silber, salpetersaures	52
Silbersalze	119
Silicia	383
Sinapisin	306
Sinapolin	304
Siperin	439
Solanin	381
Spermaceti	281
Spirol	308
Spirolwasserstoffsäure	306
Spießglanzleber	109
Stramonin	389
Stannum	386
Stannum muriaticum	183
Stärkmehl	98
Stearin	284
Stearinsäure	284
Steinkohlentheer	317
Stibium muriaticum	183
Stickstoffkohle	153
Stickstoffkupfer	196
Storax liquida	362
Strychnin, essigsaures	11
Strychnin, jodsaures	390
Strychnium	389
Strychnium aceticum	11
Styracin	363
Succinamid	65
Succinyl	429
Sulfat-Ammon	70
Sulfide	391
Sulfüret	391
Sulfurid	391
Sulpho-stibias natricus	110
Sulphur	390
Sulphur auratum antimonii	108
Sulphur jodatum	250
Sumach-Gerbstoff	75
Surinamin	397
Syrupi	374
Syrupus althaeae	374
— amygdalarum	374
— domesticus	374
— ferri jodati	247
— rubi idaei	374
Spruzucker	372
Syringin	397

T.

	Seite
Tabak	458
Talgsäure	284
Tanningensäure	76
Tartrelsäure	78
Tartralsäure	78
Tartarus boraxatus	79
— ferruginosus	79
— natronatus	79
— stibiatus	79

Digitized by Google

	Seite
Terebinthina	364
Terpentinölhydrat	309
Theeöl	309
Theobromin	398
Thieralbumin	345
Thiosinammin	306
Tinctura cantharid. acet.	398
— ferri acetici aetherea	8
— opii calcuttensis	399
— pimpinellae	459
— rhei aquosa	399
— semin. colchici	399
Tolubalsam	364
Tragantstoff	232
Traubensäure	81
Triphylin	261

U.

Unguentum Cantharidum	460
— Hydrargyri ciner.	401. 460
— — chloro-jodati	460
Ultramarin	399
Unterchlorige Säure	162
Unterchlorsäure	167
Unterphosphorsäure	332
Unterschwefelsäure	69
— zweifach geschwefelte	69
Unterschweflige Säure	67
Uranium	461
Ureum	401
Urin	404
Urinsäure	402

V.

Valerol	312
Valonia	75
Vergoldung	136
Verzinkung	197
Verzinnung	197. 389
Vitrum	461

W.

Wachholderholzöl, brenzliches	300
Wachs	282
Wachs-Emulsion	293
— , Japanisches	283
Wachssäure	283
Wallrath	281
Wasser	111
— destillirtes	112
Weinsäuren	89
Weinstein	79
— , eisenhaltiger	77
Weinsteinsäure	77
Wismuth, salpetersaures	53

X.

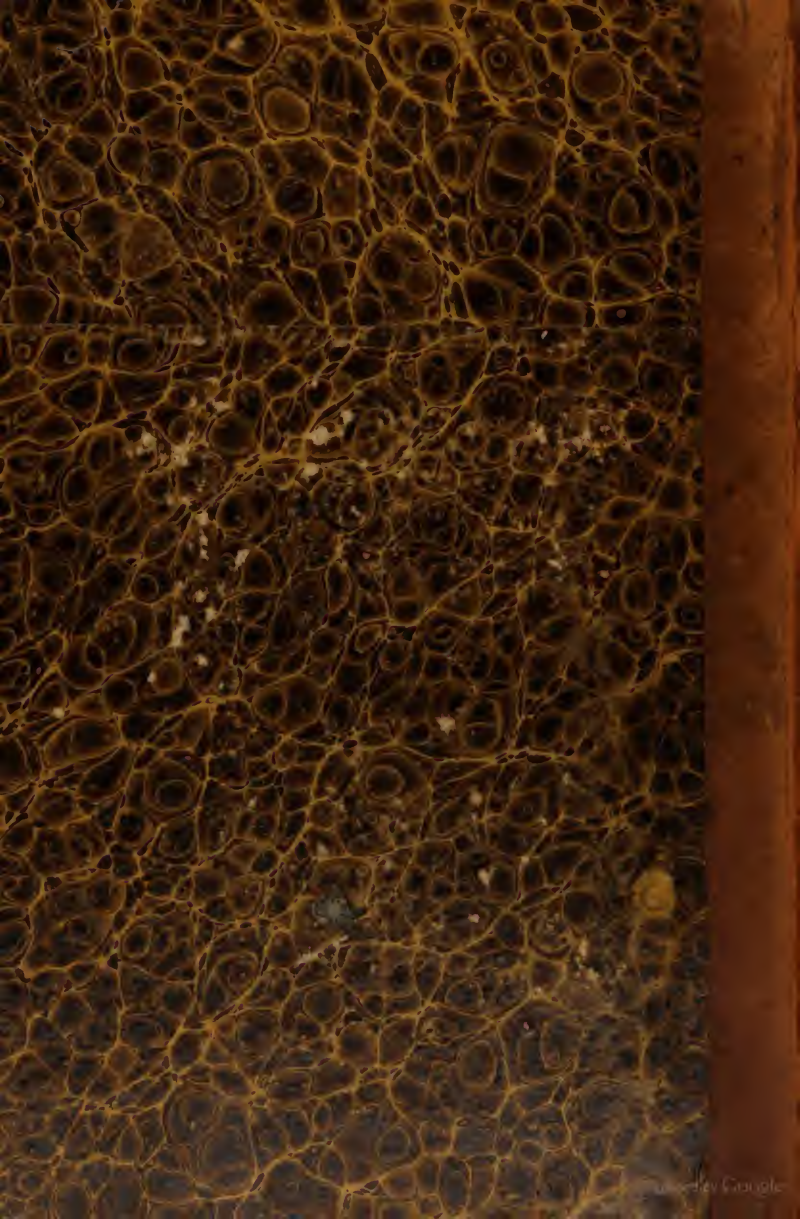
Xanthan	394
Xanthanwasserstoffsäure	394
Xanthoproteinsäure	343
Xylit	316
Xyloidin	98

Z.

Zimmtsäure	35. 421
Zimmtschwefelsäure	421
Zincum	356. 405
— aceticum	10
— hydrocyanicum	20
— jodatum	250
— muriaticum	184
— sulphuricum	73
Zink, blausaures	20
Zink, Doppelcyanüre desselben mit Alkalien und Erden	406
— essigsaures	10
Zinkoxyd	406
Zinkoxyd, kohlensaures	406
Zinkoxyd und Arsensäure	406
Zinkoxyd und Cyankalium	406
Zink, salzsaures	184
— schwefelsaures	73
Zink und Metalle	407
Zinnchlorid-Chlorammonium	184
Zinnoxyd	387
Zinnoxydul	387
— rothes	387
Zinnsäure	387
Zitronensaft	37
Zitronensäure	36. 120
Zucker	365
Zuckerkali	367
Zuckerkalk	367
Zuckersäure	372
Zuckerschwefelsäure	370
Zucker und Salze	368

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google